

**ÜBER REAKTIONEN ORGANISCHER AZIDE
UND ISOCYANATE MIT
ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN UND
ÜBER KOMPLEXE DES
PENTAFLUORPHENYLHYDRAZINS**

Wolfram Rieber

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551921_0022

ÜBER REAKTIONEN ORGANISCHER AZIDE UND ISOCYANATE MIT
ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN UND ÜBER KOMPLEXE DES
PENTAFLUORPHENYLHYDRAZINS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wolfram Rieber
aus
Würbenthal

1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 2. 1974

Meiner Mutter

als Dank für ihre Mühe gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1969 bis
Mai 1973 am Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck
angefertigt.

Meinem Lehrer danke ich herzlich für viele Anregungen,
sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit und
seine verständnisvolle Führung.

Im Text verwendete Abkürzungen:

M = Übergangsmetall

R, R' = Alkyl- oder Arylrest

L, L' = Ligand

Ph = Phenyl = C_6H_5

Me = Methyl = CH_3

Et = Äthyl = C_2H_5

DPE = Tetraphenyldiphosphinoäthan = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$

THF = Tetrahydrofuran

Tos = Tosyl = $p-H_3C-C_6H_4-SO_2$

Fur = Furoyl = $\begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \quad | \\ HC \quad O \quad O \end{array}$

Geschätzte Infrarot (IR) - Intensitäten

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, sch = schwach

Sch = Schulter

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

	Seite
<u>Allgemeiner Teil</u>	
I. Reaktionen organischer Azide und Isocyanate	
mit Übergangsmetall-Komplexen	1
Einleitung	1
1. Reaktionen organischer Azide mit Hydrido-Komplexen	2
2. Reaktionen organischer Azide mit Halogeno-Phosphin-Komplexen	9
3. Reaktionen organischer Isocyanate mit Phosphin-Komplexen von Edelmetallen in niedrigen Oxidationsstufen - Ureylen-Komplexe	20
II. Darstellung und Reaktionen von Komplexen des	
Pentafluorphenylhydrazins	34
Einleitung	34
1. Eigenschaften des Pentafluorphenylhydrazins	35
2. Darstellung der Komplexe	
a) Komplexbildung durch einfache Anlagerung von $C_6F_5NHNH_2$ an Metall(II)-Salze	37
b) Komplexbildung unter Reduktion der Metallionen zu niedrigeren Oxidationsstufen	38
c) Reduktion der Metallionen zum Metall	39
3. Eigenschaften und Struktur der Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe	40
4. Umsetzungen von Übergangsmetallsalzen mit p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenyl-	

hydrazin	46
5. Umsetzungen des Pentafluorphenylhydrazins und anderer Hydrazine mit Übergangsmetall- Komplexen	47
6. Reaktionen der Pentafluorphenylhydrazin- Komplexe mit elektrophilen Agentien	
a) mit Aldehyden und Ketonen	50
b) mit Isocyanaten und Isothiocyanaten	50
c) mit Benzoylchlorid	53
d) mit Kohlendisulfid	55
 <u>Experimenteller Teil</u>	
I. Allgemeine Vorbemerkungen	58
II. Reaktionen organischer Azide mit Hydrido- Komplexen	60
III. Reaktionen organischer Azide mit Phosphenen und Halogeno-Phosphin-Kobaltkomplexen	63
IV. Reaktionen organischer Isocyanate mit Edelme- tall-Phosphin-Komplexen: Ureylen-Komplexe	70
V. Darstellung und Reaktionen von Komplexen des Pentafluorphenylhydrazins	75
VI. Reaktionen der Pentafluorphenylhydrazin-Kom- plexe mit elektrophilen Agentien	83
 <u>Literaturverzeichnis</u>	 87
 <u>Zusammenfassung</u>	 96

A L L G E M E I N E R T E I L

I. Reaktionen organischer Azide und Isocyanate mit Übergangsmetall-Komplexen

Einleitung

Unter den Heterokumulenen $A = B = C$ zeichnen sich die zu den Pseudohalogeniden zählenden organischen Azide¹⁻³⁾ und Isocyanate⁴⁾ durch ihr vielseitiges Reaktionsverhalten aus. Neben Additions- und Cycloadditionsreaktionen⁵⁾ zeigen sie elektrophile Eigenschaften und können über Nitrinen-Zwischenstufen⁶⁾ reagieren.

In den letzten Jahren fand neben der Darstellung von Azido-⁷⁾ und Isocyanato-⁸⁾ Metallkomplexen auch das Verhalten organischer Azide und Isocyanate gegenüber Nebengruppenmetall-Komplexen steigendes Interesse. Im ersten Teil dieser Arbeit werden hierzu einige Beiträge geleistet.

Reaktionen organischer Azide mit Hydrido-Komplexen

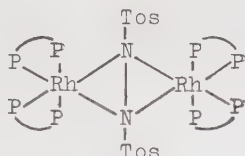
Die Reaktionen der Hydrido-Platin(II)-Komplexe $\text{PtHX}(\text{PR}_3)_2$ (X = Halogenid oder Pseudohalogenid) mit organischen Aziden $\text{R}'\text{N}_3$ wurden eingehend untersucht⁹⁾. Sie führen unter Stickstoffabspaltung zu stabilen monomeren Amido-Komplexen des Typs $\text{PtX}(\text{NHR}')(\text{PR}_3)_2$. Über das Verhalten anderer Hydrido-Komplexe der Übergangsmetalle gegenüber dem Angriff organischer Azide ist noch wenig bekannt:

$\text{OsH}_4(\text{PEtPh}_2)_3$ bildet mit Toluol-p-sulfonylazid einen Stickstoffkomplex $\text{OsH}_2(\text{N}_2)(\text{PEtPh}_2)_3$ ¹⁰⁾, während sich $\text{trans-}[\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2]_2\text{RuClH}$ und $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ nur sehr langsam, die Kobalt-Komplexe $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ dagegen spontan mit organischen Aziden zu nicht näher charakterisierten Produkten umsetzen^{9b)}.

Ergebnisse

Der d^8 -Komplex $\text{RhH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ reagiert mit Toluol-p-sulfonylazid in Benzol bei Raumtemperatur unter lebhafter Gasentwicklung zu einer gelben Verbindung, deren analytische Zusammensetzung und Molekulargewicht der Formel $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{NTos})]_2$ genügen.

Im IR-Spektrum treten keine N-H-Absorptionsbanden auf; auch nach dem Versuch der Deuterierung werden keine N-D-Absorptionen beobachtet. Ein Amido-Komplex kann daher ausgeschlossen werden. Da ein Rh(II)-Komplex mit Imido-Brücken unwahrscheinlich ist, muß eine Diimido-Brücke angenommen werden.

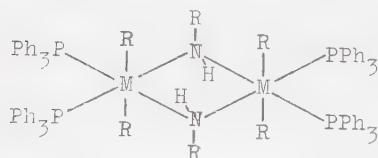


Ähnliche Komplexe mit Diimido-Brücken wurden aus $RhCl_3(PMe_2Ph)_3$ und N,N'-Dibenzoylhydrazin¹¹⁾ bzw. aus Nonacarbonyl-eisen(0) und Phenylazid¹²⁾ erhalten.

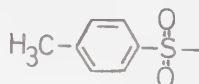
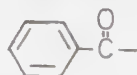
Äußerst lebhaft reagiert auch der analoge Kobalt(I)-Komplex $CoH(DPE)_2$ mit Toluol-p-sulfonylazid in benzolischer Lösung. Das graublaue Produkt zeigt im IR-Spektrum (Tabelle 1) die $\nu_{as} SO_2$ - und $\nu_{sym} SO_2$ -Banden des Tosylrestes sowie eine $\nu S-N$ -Bande und ist in Übereinstimmung mit der analytischen Zusammensetzung als $(DPE)Co(NHSO_2C_6H_4CH_3)_2$ zu formulieren. Ein solcher Diamido-Kobalt(II)-Komplex $Co(DPE)(NHFur)_2$ entsteht auch aus dem d⁹-Komplex $Co(DPE)_2$ und Furoylazid¹³⁾.

Die Komplexe $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) reagieren mit verschiedenen organischen Aziden RN_3 ($\text{R} = \text{Benzoyl-}, \text{Furoyl-}$ und Tosyl-) unter lebhafter Gasentwicklung zu gelben Rh- bzw. weißen Ir-Verbindungen, die im IR-Spektrum (Tabelle 1) weder Hydrido- noch Carbonyl-Schwingungsbanden zeigen. Bei den Produkten mit Benzoyl- bzw. Furoyl-azid werden bei ca. 3340 cm^{-1} schwache Banden beobachtet, die man N-H-Valenzschwingungen zuordnen kann, sowie neben den Amid I - und Amid II - Banden mittelstarke Absorptionen bei 1697 cm^{-1} , die als $\text{M}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$ - Ketobanden gedeutet werden können. Bei den Produkten aus $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und Toluol-p-sulfonylazid sind keine deutlichen N-H-Banden zu erkennen, jedoch die $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2^-$, $\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2^-$ und $\nu \text{S-N-Bande}$.

Auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten werden die Verbindungen folgendermaßen formuliert:



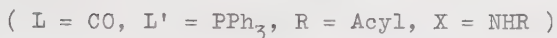
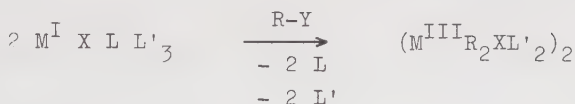
$\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$



Neben der bekannten Reaktion



erfolgt hier auch eine unsymmetrische oxidative Addition
vergl. 14-18)
tion :



Gestützt wird diese Annahme durch die Isolierung von nicht näher charakterisierten schwerlöslichen Nebenprodukten, die bei ca. 2150 cm^{-1} intensive $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Banden zeigen.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß aus den Hydrido-carbonyl-phosphin-Komplexen $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit organischen Aziden keine Ureylen-Komplexe $-\text{M} \begin{array}{c} \text{N-R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C=O} \end{array}$ wie aus den analogen Nitrosyl-carbonyl-phosphin-Komplexen $\text{M}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ entstehen (siehe Abschnitt I.3.). Offensichtlich erfolgt die Wanderung des Hydrid-Ions an das N-Atom in dem als Zwischenstufe anzunehmenden Nitren-Komplex leichter als die Einschiebung des Nitrens in die M-C=O - Bindung.

Die koordinativ gesättigten d^6 -Hydrido-Iridium-Komplexe $\text{IrHCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$ setzen sich mit Tosylazid nur sehr langsam unter mäßiger Gasentwicklung zu bisher nicht identifizierten Produkten um, welche im IR-Spektrum keine N-H-Banden, jedoch die $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2^-$ und $\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2^-$ -Banden des Tosylrestes zeigen.

Allgemein reagieren Hydrido-Phosphin-Komplexe mit freien Koordinationsstellen sehr bereitwillig mit organischen Aziden, was auf einen elektrophilen Angriff des Azids am Metall als ersten Reaktionsschritt hindeutet.⁹⁾ Koordinativ gesättigte Hydrido-Komplexe hingegen sind vermutlich erst nach Abspaltung eines Liganden dem Azidangriff zugänglich.

Die Umsetzung von Kalium-pentacyanocobaltat(II) mit Furoylazid führt zu einem Imido-verbrückten dimeren Komplex $\text{K}_6(\text{FurN}[\text{Co}(\text{CN})_5]_2)^{19)}$. Im wäßrigen System $[\text{Co}(\text{II}) - \text{CN}^-]$ liegt neben $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ auch der Hydrido-Komplex $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ vor:²⁰⁾



Es wurde daher untersucht, ob der imidoverbrückte Kobalt-Komplex durch den Angriff des Azids auf den Hydrido-Komplex

in der wäßrigen Lösung entsteht. Dazu wurde Furoyl-azid mit einer wäßrigen Lösung von reinem Kalium-pentacyano-hydrido-cobaltat(III) $K_3[Co(CN)_5H]$ umgesetzt. Hierbei entsteht jedoch nicht der imidoverbrückte Komplex, sondern eine Verbindung, deren analytische Zusammensetzung mit der Formel $K_5[(CN)_5Co-N_3-Co(CN)_5] \cdot 3 H_2O$ übereinstimmt. Im IR-Spektrum treten keine Banden des Furoyl-Restes auf. Im Bereich von $2-15 \mu$ werden nur zwei scharfe, intensive Signale bei 2137 cm^{-1} ($\nu C \equiv N$) und 2058 cm^{-1} ($\nu_{as} N_3$)⁺ beobachtet.

Einkernige Pentacyano-azido-cobaltate(III)²¹⁾ sind bekannt, während zweikernige Kobaltkomplexe z.B. mit Cyano-Brücken²²⁾ ($(NH_3)_5Co-NC-Co(CN)_5 \cdot H_2O$) dargestellt wurden.

$K_2Ni(CN)_4$ und $K_2Pd(CN)_4$ zeigen mit Furoylazid in wäßrig-äthanolischer Lösung keine Reaktion.

⁺) Die IR-Absorptionsbande bei 2058 cm^{-1} könnte auch einer $\nu N \equiv N$ - Bande zugeordnet werden; die analytischen Daten stimmen auch gut mit der Formulierung eines Pentacyano-distickstoff-cobaltats(II), z.B. $K_3[(CN)_5Co(N_2)] \cdot H_2O$ überein. Ein analoger Pentacyano-distickstoff-Komplex des Chroms²³⁾ ist beschrieben.

Tabelle 1 Charakteristische IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) der aus Hydroxo-Komplexen und

organischen Aziden erhaltenen Verbindungen a)

Verbindung	ν N-H	δ N-H	ν_{as} SO_2	ν_{sym} SO_2	ν S-N	ν $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{M}$	Amid I	Amid II
$(\text{DPE})_2\text{Rh}(\text{TosNN Tos})\text{Rh}(\text{DPE})_2$			1279 sst	1131 st	729 m			
$(\text{DPE})\text{Co}(\text{NHTos})_2$	3350 sch	1589 m	1266 st	1137 st	729 st			
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Tos})_2\text{Rh}(\text{NHTos})]_2$			1264 m	1139 m	722 m			
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Tos})_2\text{Ir}(\text{NHTos})]_2$		1605 m 1590 m	1271 sst	1138 sst	728 st			
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{Rh}(\text{NHOCOC}_6\text{H}_5)]_2$	3322 sch					1672 m	1597 m	1563 m
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Fur})_2\text{Rh}(\text{NHFur})]_2$	3356 sch					1672 m	1597 m	1567 m

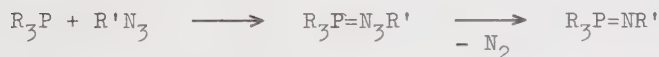


a) in Nujol

Reaktionen organischer Azide mit Halogeno-Phosphin-Komplexen

Bei vielen Reaktionen organischer Azide mit phosphinhaltigen Übergangsmetall-Komplexen wurden als Nebenprodukte die entsprechenden Phosphinimine $R_3P=NR'$ beobachtet.

Diese resultieren aus der bekannten Reaktion des in Lösung abgespaltenen Phosphins mit überschüssigem Azid²⁴⁾:



Während die Bindungsverhältnisse in den sogenannten "Staudinger-Addukten" R_3PN_3R' und den Phosphinimin-Ge-²⁵⁾genstand eingehender Untersuchungen waren, ist über das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungen bisher nur wenig bekannt.

Komplexe des freien Phosphinimins $Ph_3P=NH$ mit O-wertigen Übergangsmetallen stellten Hock und tom Dieck²⁶⁾ durch Umsetzung der Metallhexacarbonyle mit dem Phosphinimin dar, Metall(II)-Komplexe desselben Liganden wurden von Appel²⁷⁾ beschrieben, während Komplexe mit N-substituierten Phosphinimin-²⁸⁾en bisher nur in schlechter Ausbeute durch Zugschmelzen von Metallhalogeniden mit dem entsprechenden Phosphinimin zugänglich waren.

In dieser Arbeit werden Reaktionen von Halogeno-Phosphin-Komplexen mit organischen Aziden untersucht.

Die Kobaltkomplexe $\text{CoX}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$ und C_3H_7) reagieren mit Furoylazid $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \quad \quad \text{O} \end{array} \text{N}_3$ in organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, CH_2Cl_2 , Aceton) bei Raumtemperatur rasch unter Stickstoffabspaltung zu den Phosphinimin-Komplexen $\text{CoX}_2(\text{R}_3\text{P}=\text{NFur})_2$.

Eigenschaften und Struktur der Phosphinimin-Kobalt-Komplexe

Die blauen Verbindungen sind relativ luftstabil, werden jedoch von Wasser rasch zersetzt. In Aceton sind sie, wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, zum Teil dissoziiert. (Auch wurde aus den Reaktionslösungen freies Phosphinimin isoliert.)

In den IR-Spektren (Tabelle 2) treten neben den Banden der Phosphingruppen in der Gegend von 1120 bis 1150 cm^{-1} sehr scharfe mittelstarke Banden auf, die der $\nu \text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden ²⁵⁾. Während sich bei der Koordination des am N-Atom unsubstituierten Phosphinimins $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ die Lage der $\nu \text{P}=\text{N}$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt ²⁶⁾, wird bei den N-substituierten Phosphin-

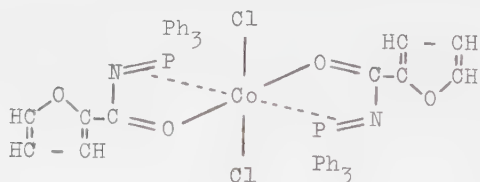
Tabelle 2 Charakteristische IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) der Phosphinin- und Phosphazid-Komplexe sowie einiger freier Phosphinimine und Phosphazide (STAUDINGER-Addukte)

Verbindung	ν C-H _{arom}	ν C=O	ν C=C (Furan)	ν P=N	ν C-H _{arom}
$\text{CoCl}_2(\text{FurN}=\text{PPh}_3)_2$ ^{a)}		1547 st	1582 st	1142 m	752 sst , 692 st
$\text{CoBr}_2(\text{FurN}=\text{PPh}_3)_2$ ^{a)}	3049 sch	1538 st	1582 st	1144 m	754 st 692 st
$\text{CoBr}_2(\text{FurN}=\text{PPh}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^{a)}	3125 sch	1538 st	1587 st	1142 sch	756 st 684 st
$\text{CoCl}_2(\text{FurN}=\text{PEt}_3)_2$ ^{a)}		1530 st	1577 st	1130 m	
$\text{CoBr}_2(\text{FurN}=\text{PEt}_3)_2$ ^{a)}		1536 st	1579 st	1141 m	
$\text{CoBr}_2[\text{FurN}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ ^{b)}		1677 st	1578 st	1096 st	
$\text{FurN}=\text{PPh}_3$ ^{a)}		1608 st	1558 m	1145 st	752 st 691 st
$\text{FurN}=\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ ^{a, c)}		1610 st	1560 sch	1147 st	
$\text{FurN}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ^{a)}		1590 m	1565 m	1150 m	
Verbindung	ν C=O	ν C=C (Furan)	ν P=N ₃ ⁻	ν N-N	
$\text{CoBr}_2[\text{FurN}_3=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ^{b)}	1593 m	1578 m	1223 m	970 m	
$\text{CoCl}_2(\text{FurN}_3=\text{PEt}_3)_n$ ^{a)}	1530 st	1578 st	1290 st	975 st	
$\text{FurN}_3=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ^{a)}	1638 sst	1580 m	1240 st	961 m	
^{a)} in NujoI ^{b)} in KBr ^{c)} ν C-D _{arom} , δ C-D _{arom}		2270 sch ,		841 m	

imininen keine merkliche Verschiebung der P=N-Bande beobachtet. (1145 cm^{-1} im freien N-Furoyl-P,P,P-triphenylphosphinimin, 1143 cm^{-1} im Komplex.) Die Intensität der ν P=N-Banden ist in den Komplexen wesentlich geringer. Die Lage der P=N-Valenzschwingungsbande ist vor allem von der Art der Substituenten an P und N abhängig.

Das magnetische Moment von $(\text{FurN=PPh}_3)_2\text{CoCl}_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 5,11\text{ B.M.}$) ist charakteristisch für einen oktaedrischen Co(II)-Komplex mit großem Bahnmomentbeitrag²⁹⁾.

Das N-Furoyl-P,P,P-triphenylphosphinimin sollte daher als Chelatligand wirken, was auch durch die niedrigwellige Lage der ν C=O-Bande im Phosphinimin-Komplex bestätigt wird:



Aus den vorhandenen Daten läßt sich nicht eindeutig entscheiden, ob die Koordination des Phosphinimins über das N-Atom oder die P=N-Doppelbindung erfolgt. Ebenso erscheint die Koordination über die beiden O-Atome des Liganden nach dem IR-Spektrum als nicht unwahrscheinlich.

Zum Reaktionsweg

Bei Beobachtung der Reaktionen zwischen den Aziden und den Kobalt-Phosphin-Komplexen fällt auf, daß zunächst grüne Niederschläge entstehen, bevor die Gasentwicklung einsetzt. Dies läßt schon darauf schließen, daß zunächst stickstoffreichere Komplexe entstehen. Tatsächlich lassen sich bei tiefen Temperaturen ($-18 - 0^{\circ}\text{C}$) im Falle der Triäthyl- und Tricyclohexylphosphin-Komplexe diese Zwischenstufen abfangen.

Durch Vergleich der IR-Spektren kann gezeigt werden, daß es sich um Komplexe der bei Reaktionen organischer Azide mit Phosphinen zunächst entstehenden sogenannten "Staudinger - Addukte" $\text{R}_3\text{P}=\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ (Phosphazide) handelt:

Die bei 0°C längere Zeit stabile Verbindung

$\text{CoCl}_2(\text{Et}_3\text{P}=\text{N}=\text{N}-\text{Fur})_n$ zeigt im IR-Spektrum zwei Banden bei 1290 cm^{-1} ($\nu \text{P}=\text{N}_3-$) und 970 cm^{-1} ($\nu \text{N}=\text{N}$), deren Intensität beim Erwärmen auf Zimmertemperatur rasch abnimmt, wobei sich die Substanz unter Gasentwicklung blaufärbt. Gleichlaufend mit dem Verschwinden der beiden Banden tritt eine neue Absorption bei 1130 cm^{-1} ($\nu \text{P}=\text{N}-\text{R}$) auf. Die bei 0°C aus $\text{CoBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ und Furoylazid

in CH_2Cl_2 /Äther erhaltene grüne Verbindung

$\text{CoBr}_2[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{Fur}] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ist im trockenen Zustand auch bei Zimmertemperatur über längere Zeit haltbar und zersetzt sich erst beim Erwärmen auf ca. 120°C zum blauen Phosphinimin-Komplex. In Lösung erfolgt die Zersetzung der Phosphazid-Komplexe in allen Fällen rascher als im festen Zustand.

Die "Staudinger-Addukte" werden durch Komplexbindung stabilisiert. Die N_2 -Abspaltung erfolgt aus den Komplexen sowohl in Lösung als auch im festen Zustand bei höheren Temperaturen als aus den freien Phosphaziden:

Tabelle 3 Thermische Stabilität verschiedener STAUDINGER-Addukte und ihrer Kobalt-Komplexe

	fest	gelöst (in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)
$\text{FurN}_3=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Zers. bei 110°C	Zers. bei 45°C
Co - Komplex	Zers. bei 140°C	Zers. bei 80°C
$\text{FurN}_3=\text{PEt}_3$	bei 0°C rasche Zersetzung	bei 0°C Zers. innerhalb weniger min
Co - Komplex	bei 0°C stabil > 0°C rasche Zers.	bei 0°C Zers. in 5 - 7 Tagen
$\text{FurN}_3-\text{PPh}_3$	Sowohl das Phosphazid als auch der Co-	
Co - Komplex	Komplex sind im festen wie im gelösten Zustand bei 0°C nicht stabil	

Der Unterschied in der Stabilität der verschiedenen Phosphazidkomplexe, der auch bei den freien "Staudinger-Addukten" beobachtet wird, läßt sich wohl vor allem durch sterische Effekte erklären, da die Bildung des zur Stickstoff-Abspaltung notwendigen Übergangszustandes³⁰⁾



besonders durch die sperrigen Cyclohexylgruppen behindert wird.

Die Komplexe der "Staudinger-Addukte" (für $R = C_6H_{11}$) bzw. Phosphinimine ($R = C_6H_5, C_2H_5, C_6H_{11}$) sind auch direkt durch Umsetzung der entsprechenden Liganden mit wasserfreiem $CoBr_2$ in absolutem Methylenchlorid oder Benzol zugänglich.



Aus $CoBr_2$ und $Ph_3P = NFur$ in Benzol wurde neben $CoBr_2(Ph_3P = NFur)_2$ auch die phosphininimin-ärmere Verbindung $CoBr_2(Ph_3P = NFur) \cdot C_6H_6$

isoliert; dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von

Yatsimirskii et al.,³¹⁾ daß in Lösungen von CoX_2 und

$Ph_3P = NPh$ die beiden Spezies $CoX_2(Ph_3P = NPh)_2$ und

$\text{CoX}_2(\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh})\text{S}$ (S = Solvens) auftreten.

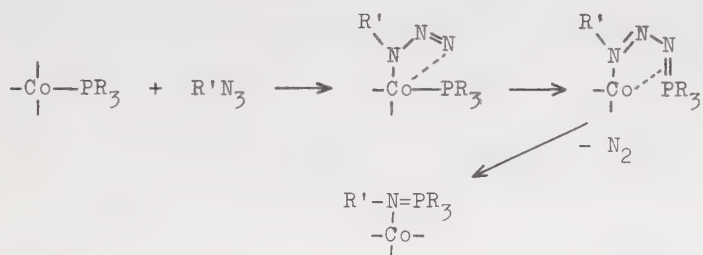
Von besonderem Interesse ist, ob das organische Azid mit dem am Metall koordinierten Phosphin zum Phosphinimin reagiert oder zunächst mit abgespaltenem Phosphin Phosphinimin bildet, welches sich dann wieder an das Metallatom anlagert. Für die formal analoge Autoxidationsreaktion des Dichloro-bis(triäthylphosphin)kobalt(II) :



schlossen Schmidt und Yoke³²⁾ aus der einheitlichen Produktzusammensetzung, daß während der Reaktion keine Abspaltung des Triäthylphosphins stattfindet. Allerdings beobachteten sie ein Verteilungsgleichgewicht in äquimolaren Mischungen von $\text{CoCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ und $\text{CoCl}_2(\text{OPEt}_3)_2$ in Benzol zu gemischten Phosphin-Phosphinoxid-Komplexen, was für eine leichte Abspaltung der Phosphin- bzw. Phosphinoxid-Liganden spricht.

Bei Zugabe von deuteriertem Triphenylphosphin $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ oder dem deuterierten Phosphinimin $(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{P}=\text{NFur}$ zu Lösungen von $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ bzw. $\text{CoBr}_2(\text{Ph}_3\text{P}=\text{NFur})_2$ in Benzol oder Methylenchlorid fanden wir durch Vergleich der IR-Spektren (ν C-D bei 2270 cm^{-1} , δ C-D bei 841 cm^{-1}), daß sowohl die Phosphin- als auch die Phosphinimin-Ligan-

den in Lösung leicht gegen deuterierte Spezies austauschen, die entsprechenden Komplexe also in Lösung zumindest schwach dissoziiert sind. Es ist somit nicht auszuschließen, daß die Bildung der "Staudinger-Addukte" und Phosphinimine auch mit abgespaltenem Phosphin erfolgt. Wahrscheinlicher ist jedoch der Angriff des Azids am Komplex nach dem Schema:



Das sofortige Ausfallen der grünen Phosphazid-Komplexe nach Zusatz des Azids stützt diese Annahme.

Aus den Reaktionen von $\text{CoX}_2(\text{PPh}_3)_2$ (X = Cl, Br) mit Toluol-p-sulfonylazid konnten keine Phosphinimin-Komplexe gewonnen werden, sondern die entsprechenden Phosphinoxidkomplexe. Die Bildung intermediärer Phosphinimin-Komplexe ist jedoch anzunehmen, da die Reaktion von $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit Chloramin T ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa}$), das mit freiem Phosphin ³³⁾ auch das Phosphinimin bildet, sowie die Umsetzungen von

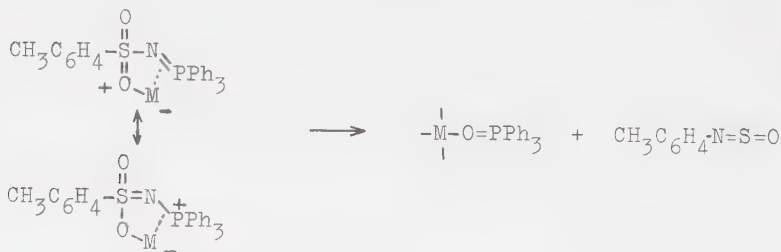
CoBr₂ mit dem unabhängig dargestellten stabilen Phosphinimin TosN=PPh₃ bzw. dem "Staudinger-Addukt" TosN₃=PPh₃ ebenfalls zum Phosphinoxid-Komplex führen. Die Koordination am Metall begünstigt offensichtlich den Zerfall des Phosphinimins³⁴⁾, der ähnlich der Zersetzung von N-Acyl-arsinimin³⁵⁾:



bzw. der Reaktion von Tosyloxyd mit Triphenylphosphin³⁶⁾:



wahrscheinlich folgendermaßen verläuft:



Die Halogeno-Phosphin-Nickel(II)-Komplexe NiCl₂(PPh₃)₂ und NiCl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂ reagieren mit Furoylazid unter lebhafter Gasentwicklung; jedoch konnten aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln nur freie Phosphinimine und keine stabilen Phosphinimin-Komplexe erhalten werden.

Äußerst lebhaft reagieren auch der Co(I)-Komplex $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ sowie der Cu(I)-Komplex $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$ mit Furoylazid zu nicht näher charakterisierten Verbindungen.

Die Komplexe $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ hingegen zeigen mit Furoylazid auch beim Erhitzen keine Reaktion. Die Metall-Phosphor-Bindung ist hier offensichtlich zu stabil für eine Einschiebung des Azids in die M-P-Bindung.

Reaktionen organischer Isocyanate mit Phosphin-Komplexen
von Edelmetallen in niedrigen Oxidationsstufen

Organische Isocyanate zeigen in einigen Fällen ähnliche Reaktionen wie die isoelektronischen Azide, da sich durch N_2 - bzw. CO-Abspaltung aus RN_3 bzw. $RNCO$ formal das gleiche Nitren $R - \bar{N}$ bilden kann. So reagieren Isocyanate und Azide mit Tralkylstannan unter CO- bzw. N_2 -Entwicklung zu instabilen Aminen³⁷⁾; bei der analogen Umsetzung von Isocyanaten mit Platin(II)-Hydrido-Komplexen wird im Gegensatz zum Verhalten der Azide (Amido-Komplexe !) keine Reaktion beobachtet⁹⁾.

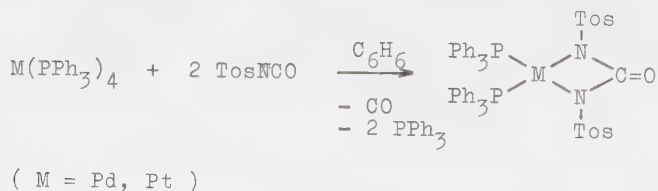
Dodekacarbonyl-tri-eisen(0) $Fe_3(CO)_{12}$ liefert sowohl mit Phenylazid wie auch mit Phenylisocyanat einen zweikernigen Carbonyl-Komplex mit dem N,N'-Diphenylharnstoff-Dianion als Brücke³⁸⁾. Aus carbonylhaltigen Komplexen wie z.B. der "Vaska-Verbindung" trans- $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ und Aroylaziden konnten in wasser- und alkoholfreien Lösungen Aroylisocyanat-Komplexe erhalten werden, die wahrscheinlich über labile Nitren-Komplexe entstehen³⁹⁾.

Bei zahlreichen Reaktionen mit komplex gebundenem CO bilden sich organische Isocyanate oder deren Derivate. Ebenso

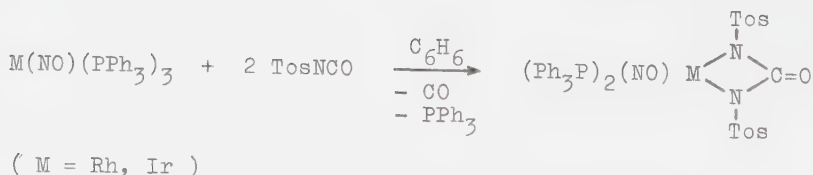
mit Carbonyl-Phosphin-Komplexen studierten, wurden in dieser Arbeit organische Isocyanate mit carbonylfreien Phosphin-Komplexen umgesetzt⁴⁵⁾.

Ergebnisse

Die Reaktionen der Metall(0)-Komplexe $M(PPh_3)_4$ ($M = Pd, Pt$) und der isoelektronischen Nitrosylkomplexe $M(NO)(PPh_3)_3$ ($M = Rh, Ir$) mit Toluol-p-sulfonylisocyanat in trockenem Benzol führen zu Ureylen-Komplexen gemäß:



und



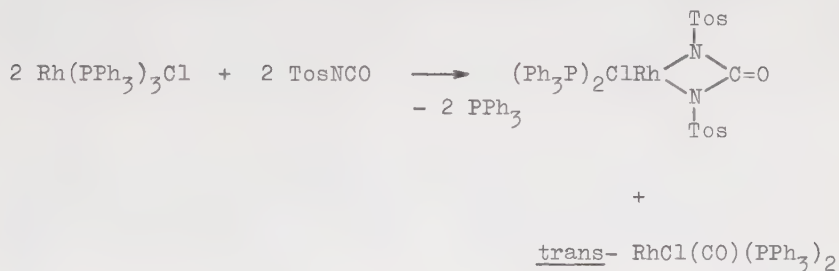
Bei diesen Reaktionen wird Kohlenmonoxid frei, das durch sein IR-Spektrum nachgewiesen wurde. Das ebenfalls beob-

achtete Kohlendioxid kann von der Reaktion



herführen.

Ebenso setzt sich der d^8 -Komplex $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ mit Toluol-p-sulfonylisocyanat zu einem Harnstoffderivat um, gemäß:



In diesem Falle wird das Kohlenmonoxid von einem weiteren Molekül $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ aufgenommen unter Bildung der bekannten "Rhodium-Vaska-Verbindung" $\text{RhCl(CO)(PPh}_3)_2$; die Wirksamkeit von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ als Decarbonylierungs-Agens ist an einer Reihe von Beispielen bekannt ⁴⁶⁻⁴⁹⁾.

Struktur und Eigenschaften der Ureylen-Komplexe

Zum Konstitutionsbeweis stellten wir die Komplexe

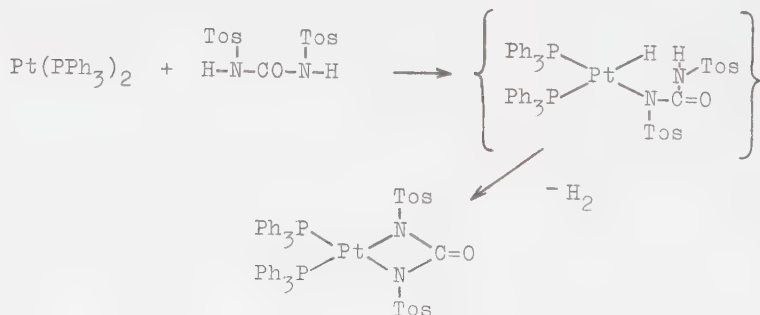
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{TosNCONTos})$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{TosNCONTos})$ auch

durch oxidative Addition von N,N'-Ditoluol-p-sulfonyl-
harnstoff an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (in Benzol)
dar. Die H-Atome dieses substituierten Harnstoffs sind
hierfür ausreichend acid.

Die oxidative Addition von Protonensäuren an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$
liefert meist Hydrido-Komplexe ¹⁴⁾ :



Mit dem N,N'-Ditosylharnstoff entsteht unter vermutlicher
Bildung eines intermediären Hydrido-Komplexes der Ureylen-
Komplex:



Schließlich wurde die Struktur der Komplexe als Harnstoff-
derivate auch durch Abspaltung des anionischen Liganden
mit Chlorwasserstoff in Äther bewiesen, wobei neben den

bekannten Chloro-Komplexen $M(PPh_3)_2Cl_2$ ($M = Pd, Pt$)
und $M(NO)(PPh_3)_3Cl_2$ ($M = Rh, Ir$) der N,N'-Ditosylharn-
stoff entsteht.

Von den im festen Zustand luftstabilen Komplexen lösen
sich nur $(Ph_3P)_2Pd(TosNCONTos)$ und $(Ph_3P)_2RhCl(TosNCONTos)$
hinreichend gut in organischen Lösungsmitteln. Molekular-
gewichtsbestimmungen in Chloroform bzw. Benzol zeigen,
daß sie in diesen Lösungsmitteln monomer vorliegen.

Im IR-Spektrum zeigen die Ureylen-Komplexe starke Absorp-
tionsbanden im Bereich von $1665 - 1700\text{ cm}^{-1}$, die für
 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ - Gruppen typisch sind. Ferner beobachtet man die er-
warteten Banden des Tosylrestes und der Triphenylphosphin-
Liganden. N-H-Absorptionen treten nicht auf.

Im neutralen Harnstoff $TosNH-CO-NHTos$ erscheint die $\nu C=O$ -
Bande bei 1750 cm^{-1} . Diese Erniedrigung der $\nu C=O$ -Frequenz
im Harnstoffdianion-Liganden gegenüber dem freien N,N'-Di-
tosylharnstoff läßt sich mit einer größeren Beteiligung
der Grenzstrukturen b und c erklären:

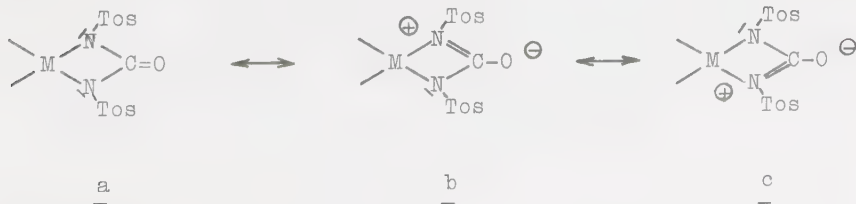


Tabelle 4 Typische IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) der Ureylen-Komplexe a)

Verbindung	$\nu \text{ C=O}$	$\nu_{\text{as}} \text{ SO}_2$	$\nu_{\text{sym}} \text{ SO}_2$	$\nu \text{ S-N}$	$\nu \text{ N=O}$
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2 (\text{TosNCONTOs})$	1678 st	1312 st	1141 sst	913 m 855 st	
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 (\text{TosNCONTOs})$	1693 st	1319 st	1141 sst	922 m 857 st	
$\text{Rh}(\text{NO}) (\text{PPh}_3)_2 (\text{TosNCONTOs})$	1667 st	1316 st	1137 sst	925 m 840 st	1792 st
$\text{Ir}(\text{NO}) (\text{PPh}_3)_2 (\text{TosNCONTOs})$	1684 st 1708 m	1321 st	1140 sst	933 m 845 s	1770 st
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 (\text{TosNCONTOs})$	1698 st 1733 m	1318 st	1143 st	937 m	

$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3 \text{Cl} + 2 \text{ Tol}(\text{NCO})_2]$	1654 st 1697 st	$(\nu \text{ NCO} \quad 2280 \text{ sst})$			

a) in Nujol

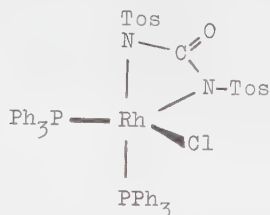
Bedingt wird dies durch die erhöhte Elektronendichte (und damit bessere Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare) an den N-Atomen im anionischen Liganden.

Die im Komplex größere Elektronendichte an den N-Atomen manifestiert sich auch in den Röntgenphotoelektronen-Spektren⁺⁾ : Im komplex gebundenen Harnstoff-Dianion liegt die Bindungsenergie der N 1s - Rumpfelektronen bei 398,2 eV (relativ zur Bindungsenergie für C 1s = 285 eV), während man im freien N,N'-Ditosylharnstoff einen Wert von N 1s = 400,4 eV beobachtet.

Auch die Bindungsenergien der Pt-Rumpfelektronen (Pt 4f 5/2 bzw. 7/2 = 76,9 bzw. 73,6 eV relativ zu C 1s = 285 eV) bestätigen das Vorliegen des Harnstoffs als Dianion, da sie sich gut in die Reihe anderer Bis-triphenylphosphin-platin(II)-Komplexe einfügen⁵⁰⁾. (z.B. cis-Pt(PPh₃)₂Cl₂: Pt 4f 5/2 bzw. 7/2 = 77,0 bzw. 73,7 eV)

+) Für die Aufnahme und Auswertung der Röntgenphotoelektronen-Spektren danke ich Herrn F.Holsboer

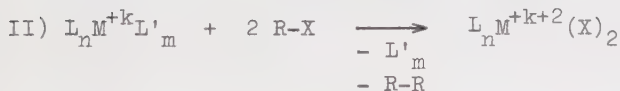
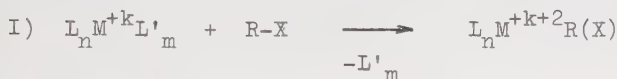
Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TosNCONTos})$ erscheint nur ein Signal bei τ 7,72 für die beiden äquivalenten Methylgruppen, während bei dem pentakoordinierten Komplex $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{TosNCONTos})$ zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei τ 7,69 und 7,75 auftreten. Dies läßt auf eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den beiden $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -Gruppen in axialer und äquatorialer Position schließen; für alle anderen Strukturen erwartet man nur ein Methyl-Signal.



Die Nitrosyl-Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NO})(\text{TosNCONTos})$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) zeigen im IR-Spektrum die $\text{N}=\text{O}$ - Valenzschwingungen bei 1792 und 1770 cm^{-1} . Dieser relativ hohe Wert stimmt mit der Annahme eines $(\text{NO})^+$ - Liganden überein, so daß dem Metall eine formale Oxidationsstufe +1 zukommt. Die strenge Zuordnung einer Oxidationsstufe in NO-Komplexen ist jedoch nicht sinnvoll⁵¹⁾.

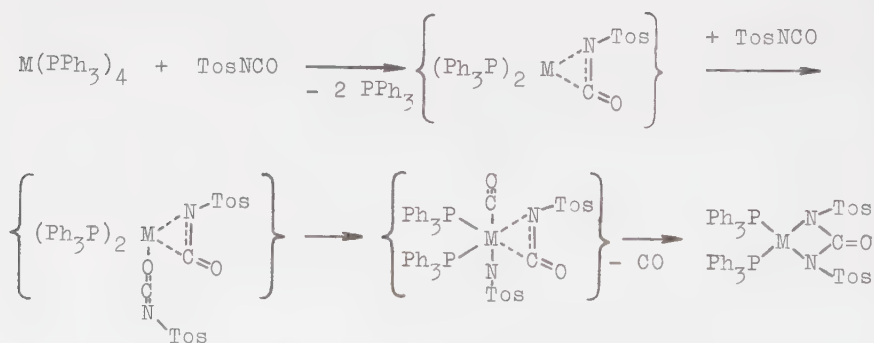
Zum Reaktionsweg

Die einfache oxidative Addition ¹⁴⁾ einer Verbindung
 $R-X$ ($R = H, \text{ Alkyl, Aryl, Acyl}; X = \text{Halogenid oder Pseudo-}$
 dohalogenid) an Übergangsmetall-Komplexe kann auf ver-
 schiedene Weise ablaufen:



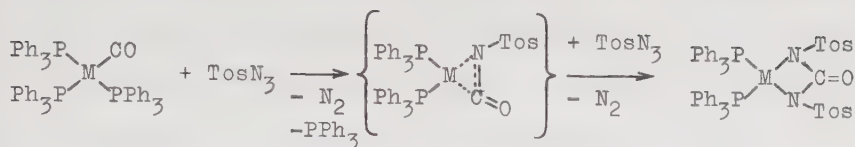
Zahlreiche Beispiele für die Reaktionsweisen I) und II)
 sind beschrieben. Auch Sulfonylhalogenide ($R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$,
 $X = Cl$) können nach I oder II reagieren. So ergab TosCl
 bei der Umsetzung mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ⁵²⁾ oder $\text{trans- Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ ⁵³⁾
 die Metallsulfinate $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ bzw.
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$; bei der Reaktion von TosCl
 mit $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ ⁵⁴⁾ entsteht dagegen neben
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ der Dichlorokomplex $\text{RhCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$.

Das p-Toluolsulfonylisocyanat verhält sich wie die Sulfonylazide gegenüber phosphinhaltigen Metallkomplexen nicht als typisches Pseudohalogenid. Die Bildung von Isocyanato-Komplexen wurde nicht beobachtet. Der vermutlich als Zwischenstufe entstehende Tosylisocyanat-Komplex stabilisiert sich mit einem zweiten Molekül Isocyanat unter CO-Abspaltung (über mögliche Nitren-Zwischenstufen) zum Harnstoffderivat:



Gestützt wird dieser Mechanismus durch die Beobachtung^{44,45)}, daß aus den carbonylhaltigen Komplexen $\text{Pd(PPh}_3)_3(\text{CO})$ und $\text{M(NO)(CO)(PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$) und p-Toluolsulfonylazid mit den oben beschriebenen Komplexen identische Ureylen-Komplexe entstehen. Als Zwischenstufe ist auch hier die Bildung eines koordinierten p-Toluolsulfonylisocyanats anzunehmen, das mit einem weiteren Molekül Azid unter N_2 -Ab-

spaltung zum Endprodukt weiterreagiert.



Komplexe organischer Isocyanate wurden in einigen Fällen
isoliert^{39,55)}.

In unserem Falle scheint die weitere Reaktion mit Azid
bzw. Isocyanat unter Abspaltung von N₂ bzw. CO durch die
benachbarte SO₂-Gruppen begünstigt zu werden.

Die Bildung von Harnstoffderivaten durch Einwirken eines
organischen Azids auf Carbonyl-Komplexe in unpolaren Lö-
sungsmitteln wird häufig beobachtet^{12,38,56,57)},

während carbonylfreie Komplexe mit organischen Isocyanaten nur
bei Einsatz eines aktivierten Isocyanats (wie z.B. Tolu-
ol-p-sulfonylisocyanat) Harnstoffabkömmlinge bilden.

Mit nicht aktivierten Isocyanaten (wie z.B. Phenylisocy-
anat) wurde die Bildung von Metall-Isocyanat-Komplexen

beschrieben⁵⁵⁾, in denen wie bei den Addukten aus Metall-
komplexen (z.B. Pt(PPh₃)₄, Rh(PPh₃)₃Cl) und Phenyliso-

thiocyanat⁵⁸⁾ sowohl σ-gebundenes als auch π-koordiniertes

Isocyanat vorliegen könnte.

Möglicherweise handelt es sich jedoch bei den von Kolomni-
kov et al.⁵⁵⁾ aus der Reaktion von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ mit Phenylisocyanat erhaltenen Addukten $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \cdot 2 \text{ PhNCO}$ ebenfalls um Ureylen-Komplexe des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClRh}(\text{RNCONR})$, die sich in der analytischen Zusammensetzung von den Addukten kaum unterscheiden.

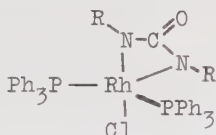
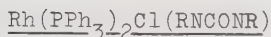
Reaktion von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ mit Toluylen-2,4-diisocyanat

Bei der Umsetzung des bifunktionellen Toluylen-2,4-diisocyanats mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ schien die Bildung mehrkerniger Ureylen- oder Isocyanat-Komplexe möglich.

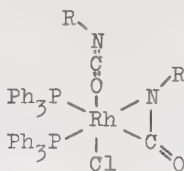
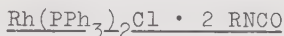
Es zeigte sich jedoch, daß nur eine Isocyanatgruppe am Metallatom angreift, während der Angriff der zweiten vermutlich durch die benachbarte Methylgruppe sterisch behindert ist. Zudem wird der elektrophile Charakter durch den elektronenschiebenden Einfluß der Methylgruppe in ortho-Stellung vermindert.

Aus $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ und Toluylen-2,4-diisocyanat erhält man in siedendem Benzol ein gelbes Produkt, dem man in Analogie zu den oben beschriebenen Ureylen-Komplexen die Struktur a zuordnen kann. Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten kann jedoch ein Addukt b nicht eindeutig

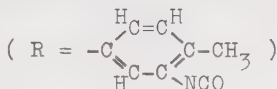
ausgeschlossen werden. Nach dem gefundenen Molekulargewicht liegt ein einkerniger Komplex vor.



a



b



Die im IR-Spektrum bei 1697 cm^{-1} beobachtete Absorptionsbande wird einer $\nu \text{C=O}$ -Schwingung zugeordnet. Im ^1H NMR-Spektrum treten 2 Signale bei τ 7,86 und 7,97 im Verhältnis 1:1 auf, die durch die verschiedene Lage der CH_3 -Gruppen in beiden Strukturvorschlägen erklärt werden.

Bemerkenswert erscheint, daß die zweite Isocyanatgruppe im komplex gebundenen Liganden auch beim Erhitzen nicht mit nukleophilen Agentien wie z.B. Äthanol reagiert, während freies Toluylen-2,4-diisocyanat mit Äthanol schon in der Kälte rasch das entsprechende Urethan bildet.

II. Darstellung und Reaktionen von Komplexen des Pentafluorphenylhydrazins

Einleitung

Bei Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen zeigen Hydrazin und seine Derivate Donorfähigkeit und reduzierende Eigenschaften. Seit Entdeckung des Hydrazins durch Curtius⁵⁹⁾ im Jahre 1894 wurde eine große Zahl von Hydrazin-Komplexen dargestellt und ihre Struktur untersucht^{60,61)}. Hydrazin und seine Alkyl- oder Arylderivate stellen potentiell einzähnige, zweizähnige oder Brücken-Liganden dar. Komplexe mit einzähnigen und Brücken-Liganden sind wohlbekannt, während die Natur der postulierten Komplexe mit zweizähnigen Hydrazinliganden (z.B. $R_3Al(Me_2NNMe_2)^{62)}$) noch nicht gesichert ist. Die Donorfähigkeit der Stickstoffatome substituierter Hydrazine wird durch die Art des Substituenten stark beeinflusst: so begünstigt der positive induktive Effekt der Methylgruppen in 1,1-Dimethylhydrazin die Protonierung und Koordination am substituierten N-Atom, während im Phenylhydrazin bzw. 1,1-Diphenyl-

hydrazin der mesomere Elektronenentzug der Phenylgruppen die Protonierung und Koordination am unsubstituierten N-Atom bedingt⁶³⁾. Durch Einführung elektronenziehender Substituenten in den Phenylkern wird dieser Effekt noch verstärkt.

Bisher sind nur wenige Komplexe monosubstituierter Phenylhydrazine $X-C_6H_4-NH-NH_2$ ($X = F, Cl, Br, OCH_3, CH_3$)⁶⁴⁻⁶⁷⁾ beschrieben. In dieser Arbeit wird daher das Verhalten einiger weiterer substituierter Phenylhydrazine gegenüber Nebengruppenmetall-Verbindungen studiert.

Pentafluorphenylhydrazin: Eigenschaften und Verhalten gegenüber Nebengruppenmetall-Verbindungen

Während der induktive Effekt der 5 Fluorsubstituenten im Pentafluorphenol bzw. Pentafluorthiophenol⁶⁸⁾ die Acidität dieser Verbindungen gegenüber dem unsubstituierten Phenol bzw. Thiophenol stark erhöht (z.B. $K_s C_6H_5OH = 1,3 \times 10^{-10}$, $K_s C_6F_5OH = 3,0 \times 10^{-6}$)⁶⁹⁾, macht sich dieser Effekt bei der Erniedrigung der Basenkonstanten des Pentafluorbenzylamins bzw. Pentafluorphenylhydrazins gegenüber dem Benzylamin bzw. Phenylhydrazin (Tabelle 5) nicht so sehr bemerkbar, da die endständigen NH_2 -Gruppen, an welchen die

Protonierung erfolgt, durch die sekundären $-\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{NH}-$ Gruppen abgeschirmt werden.

Tabelle 5 Basenkonstanten (K_b) einiger Amine und

Hydrazine

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	$2,0 \times 10^{-5}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	$5,0 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	$1,6 \times 10^{-9}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$	$1,4 \times 10^{-10}$
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$	$0,9 \times 10^{-10}$	$o,p\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$	$4,8 \times 10^{-12}$

Obwohl sich Basizität und Donorfähigkeit einer Verbindung nicht unmittelbar gleichsetzen lassen, kann doch erwartet werden, daß Pentafluorphenylhydrazin wie Phenylhydrazin⁶¹⁾ leicht an Übergangsmetalle gebunden wird. Neben den basischen wurden auch die reduzierenden Eigenschaften des Pentafluorphenylhydrazins von Birchall, Haszeldine und Par-
kinson⁷⁰⁾ untersucht, wobei die Oxidation des $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ unter verschiedenen Bedingungen zu einer Reihe von Verbindungen (z.B. $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$, $\text{F}_5\text{C}_6\text{-C}_6\text{F}_5$, $\text{F}_5\text{C}_6\text{-C}_6\text{H}_5$) sowie mit HgO auch zur metallorganischen Verbindung $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ führen kann.

Bei Umsetzungen mit Übergangsmetallsalzen treten sowohl

die Donor- als auch die reduzierende Eigenschaft des Pentafluorphenylhydrazins hervor.

Ergebnisse

Komplexbildung durch einfache Anlagerung von $C_6F_5NHNH_2$ an Metall(II)-Salze.

In alkoholischer Lösung werden aus stöchiometrischen Mengen der kristallwasserhaltigen Chloride von Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} und des Liganden $C_6F_5NHNH_2$ in sehr guten Ausbeuten die Komplexe



gebildet. Sie fallen nach Zutropfen der Ligandlösung entweder sofort (Mn, Co, Ni, Cd) oder im Laufe einiger Stunden (Zn) als typisch perlmuttartige glänzende, feinkristalline Niederschläge analysenrein an.

Beim Einwirken von Pentafluorphenylhydrazin auf $PdCl_2$ oder $Pd(NO_3)_2$ in Äthanol erfolgt Reduktion zu kolloidalem Palladium. Die Darstellung des analogen Pd-Komplexes $Pd(C_6F_5NHNH_2)_2Cl_2$ gelingt jedoch in aprotischen Lösungsmitteln (z.B. CH_2Cl_2) durch Umsetzung von Tetraphenyl-

arsonium-tetrachloropalladat mit dem Liganden. Ein analoger Platinkomplex konnte weder aus dem Metallchlorid noch auf letzterem Wege gewonnen werden.

Komplexbildung unter Reduktion der Metallionen zu niedrigeren Oxidationsstufen.

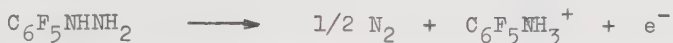
Bereits früher wurde gefunden ⁷¹⁾, daß aus Metall(III)-Verbindungen und Hydrazin nur Komplexe mit zweiwertigen Metallionen entstehen. Auch das Pentafluorphenylhydrazin zeigt diese reduzierenden Eigenschaften. So bilden sich in äthanolischer Lösung aus FeCl_3 , CuCl_2 und HgCl_2 unter Gasentwicklung die Komplexe $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)\text{Cl}$ und $\text{Hg}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_2\text{Cl}$ siehe aber 72).

Neben der quantitativen Elementaranalyse bestätigen auch qualitative Nachweise die angegebenen Oxidationsstufen der Metalle. Außerdem lassen sich aus FeCl_2 und CuCl mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ Komplexe gewinnen, deren Löslichkeit, Farbe, und Infrarot-Spektren völlig mit denen der oben beschriebenen Verbindungen übereinstimmen. Aus Hg_2Cl_2 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ konnte jedoch auch nach zweitägigem Rühren in Äthanol kein Hydrazinkomplex isoliert werden.

Entsprechend der Oxidation des Hydrazins gemäß ⁷³⁾:



entsteht bei der Oxidation des Pentafluorphenylhydrazins nach:



Pentafluoranilin, das durch Siedepunkt, IR-Spektrum und Acetylderivat nachgewiesen wurde.

Anders verläuft jedoch die Reaktion des CuCl_2 mit

$\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in wäßriger Lösung. Hier entsteht unter lebhafter Gasentwicklung kein Hydrazinkomplex, sondern

eine flockige, Stickstoff-freie Substanz; nach Birchall

⁷⁰⁾
et al. handelt es sich hier vermutlich um Pentafluorbenzolderivate.

Im Gegensatz zu FeCl_3 bildet CrCl_3 mit Pentafluorphenylhydrazin keinen Cr^{II} -Komplex; weder Reduktion noch Komplexierung werden beobachtet.

Reduktion der Metallionen zum Metall

Die Reaktion von Gold(III)-Verbindungen mit Pentafluorphenylhydrazin liefert zwar einen Hydrazinkomplex (wahrscheinlich von Au^{I}), wird aber stets von der Reduktion der Au^{III} -Ionen zu metallischem Gold begleitet. Beim Einwirken von $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ auf AuCl_3 in Äthanol oder auf

$\text{NEt}_4\text{AuCl}_4$ in Methylenchlorid erhält man eine rotbraune Substanz, die zwar die typischen IR-Banden der übrigen Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe aufweist, aber keine sauberen Analysenwerte liefert, da sie mit elementarem Gold verunreinigt ist und nicht umkristallisiert werden kann. Ein Silber-Pentafluorphenylhydrazin-Komplex ließ sich nicht darstellen, da sowohl Ag_2SO_4 als auch AgCl und $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ von $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ zum metallischen Silber reduziert werden.

Eigenschaften und Struktur der Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe.

Die erhaltenen Chloro-Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe (vergl. Tabelle 6) fallen als typisch perlmuttartig glänzende, feinkristalline Niederschläge aus den Reaktionslösungen aus. Mit Ausnahme der Verbindungen von Mn^{II} , Fe^{II} und Cu^{I} , die sich an der Luft nach einiger Zeit bräunen, sind sie oxidationsunempfindlich. Sie sind thermisch sehr stabil mit Schmelz- oder Zersetzungspunkten über 300°C .

In den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Äther, Benzol, Chloroform, Methylenchlorid und

Äthanol sind sie unlöslich (lediglich die Zn-, Pd-, Au- und Hg-Komplexe lösen sich etwas in Äthanol). Sie lassen sich daher nicht umkristallisieren, fallen aber meist analysenrein an. Löslich sind die Hydrazin-Komplexe nur in Aldehyden und Ketonen, organischen Isocyanaten und Senfölen, Säurehalogeniden und anderen elektrophilen Agentien unter Reaktion des koordinierten Hydrazins.

Von Wasser, verdünnten Säuren und Laugen werden die Komplexe, besonders die des Co und Ni, rasch zersetzt.

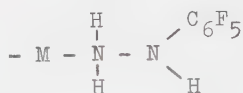
Die thermische Stabilität und Schwerlöslichkeit der Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe legen die Annahme einer polymeren Struktur im festen Zustand nahe.

Beim Versuch der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung von $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ in Aceton wurde ein Wert von etwa 190 gefunden, der ungefähr 1/5 des berechneten Wertes von 922 entspricht. Man könnte dies mit der Annahme erklären, daß der Komplex von Aceton zu 1 Molekül CoCl_2 und 4 Molekülen des entsprechenden Hydrazons zersetzt wird. Der Palladium-Komplex liegt nach der Molekulargewichtsbestimmung in Aceton monomer vor, wobei offensichtlich keine Reaktion des koordinierten Pentafluorphenylhydrazins mit

dem Lösungsmittel erfolgt.

Diskussion der Infrarot-Spektren:

Wie beim Phenylhydrazin ist auch beim Pentafluorphenylhydrazin aus sterischen Gründen und wegen des mesomeren Elektronenzugs der Phenylgruppe, verstärkt durch den -I - Effekt der Fluorsubstituenten, anzunehmen, daß der Ligand mit der unsubstituierten NH_2 -Gruppe am Metall koordiniert:



Polymere Komplexe mit Phenylhydrazin als Brückenligand wurden von Chatt et al.⁷⁴⁾ aus sterischen Gründen ausgeschlossen; ebenso sollte Pentafluorphenylhydrazin nur als einzähliger Ligand auftreten.

Als Kriterium für die Zähligkeit eines Hydrazinliganden dient die Lage der N-N-Valenzschwingungsbande im Infrarot-Spektrum. Das unsubstituierte Hydrazin zeigt diese Bande im freien Molekül bei 875 cm^{-1} , als einzähliger Ligand in der Gegend von 930 cm^{-1} und als zweizähliger Brückenligand zwischen 950 und 980 cm^{-1} .^{63b,c,75-77)}

Tabelle 6 Farben und charakteristische IR-Absorptionen siehe 78-80)
 (cm⁻¹) der Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe (in KBr)

Komplex	Farbe	ν N-H	δ N-H	arom. Ringschw.	ν N-N
CoL ₄ Cl ₂	rosa	3330 Sch 3284 st 3140 sch	1590 m	1520 sst 1480 st	952 sst
NiL ₄ Cl ₂	hell- blau	3320 Sch 3284 st 3160 sch	1585 m	1520 sst 1478 st	958 st
MnL ₂ Cl ₂	blaß- rosa	3312 Sch 3299 st 3280 sst 3140 st	1608 st	1536 sst 1525 sst 1481 sst	947 sst
ZnL ₂ Cl ₂	weiß	3330 st 3190 m	1590 st	1526 sst 1490 st	950 st
PdL ₂ Cl ₂	gelb	3280 st 3218 st 3100 m	1582 st	1523 st 1517 sst 1468 st	962 st
CdL ₂ Cl ₂	weiß	3280 sst 3141 st 3100 Sch	1610 st	1537 sst 1524 sst 1481 sst	948 st
FeL ₂ Cl ₂	weiß	3330 st 3300 m 3278 st 3130 m	1604 m	1535 st 1520 st 1481 st	943 st
CuLCl	weiß	3290 st 3140 m	1583 st	1527 Sch 1518 sst 1463 st	953 st
HgL ₂ Cl	weiß	3242 st 3124 m 3092 sch	1604 m	1537 sst 1524 sst 1483 st	950 st
AuL _n Cl ?	rot- braun	3350 Sch 3270 st 3100 m	1585 st	1528 sst 1480 st	960 sst

Beim freien Pentafluorphenylhydrazin findet man die ν N-N-Bande bei 940 cm^{-1} , in den hier beschriebenen Komplexen im Bereich von $940 - 960\text{ cm}^{-1}$, der für einzählige Hydrazinliganden typisch ist. (Tabelle 6)

Magnetische Messungen⁺⁾

Aus der Formel ML_4Cl_2 der Co- und Ni-Komplexe schließt man unmittelbar auf einen oktaedrischen Bau der Moleküle. Messungen der Magnetischen Momente der paramagnetischen Substanzen bestätigen diese Annahme:

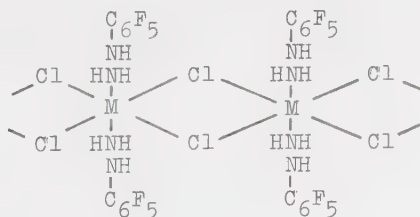
Die reinen Spinmomente für Co(II) - bzw. Ni(II) - high spin - Komplexe sollten 3,88 bzw. 2,83 B.M. betragen. Hierzu addieren sich bei Co(II) -Komplexen mit O_h - Symmetrie und Ni(II) -Komplexen mit T_d - Symmetrie die Bahnmomente, während bei tetraedrischen Co(II) - bzw. oktaedrischen Ni(II) -Komplexen keine nennenswerten Bahnmomentbeiträge auftreten. So liegen die magnetischen Momente oktaedrischer Co(II) -Komplexe zwischen 4,7 und 5,25 B.M., die tetraedrischer Co(II) -Komplexe zwischen 4,2 und 4,7 B.M. Beim Ni(II)

⁺⁾ Herrn cand.rer.nat. E.G.Rieber danke ich für die Messung der magnetischen Momente.

findet man Werte von 3,6 bis 4,0 B.M. für tetraedrische,
von 2,8 bis 3,3 B.M. für oktaedrische Komplexe^{29,81-84)}.

Das magnetische Moment von $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 5,05$ B.M.) ist typisch für einen oktaedrischen Komplex mit großem Bahnmomentbeitrag; ebenso bestätigt das gemessene magnetische Moment von 3,15 B.M. beim Ni(II) -Komplex die angenommene oktaedrische Struktur.

Für Zn-Komplexe mit Phenylhydrazinderivaten wurde eine tetraedrische Struktur gefunden^{66b)}, die auch in unserem Falle anzunehmen ist. Der Pd-Komplex dürfte quadratisch-planare Geometrie besitzen, während für die übrigen Verbindungen linearer, tetraedrischer oder polymer oktaedrischer Bau mit Chlorbrücken zu diskutieren ist.



Die Schwerlöslichkeit und geringe Reaktionsfähigkeit dieser Komplexe legt die letzte Vermutung nahe; eine endgültige Aufklärung kann nur eine Röntgenstrukturanalyse bringen.

Umsetzungen von Übergangsmetallsalzen mit p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Während die Fluorsubstituenten im Pentafluorphenylhydrazin nur einen negativen induktiven Effekt auf die Stickstoffatome ausüben, wird im p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin auch der mesomere Effekt der Substituenten wirksam. Dies äußert sich z.B. in der beträchtlichen Erniedrigung der Basenkonstanten ⁸⁵⁾ . (Tabelle 5)

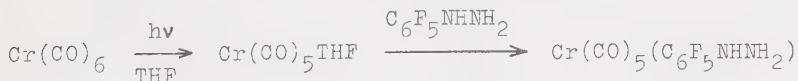
Im Handversuch führt die Umsetzung von p-Nitrophenylhydrazin mit CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 oder MnCl_2 in Äthanol nicht zur Ausfällung schwerlöslicher Komplexe, obwohl über Komplexe des p-Nitrophenylhydrazins mit Mn, Fe, Co, Ni ⁶⁷⁾ , Zn ^{66b)} und Mo ⁸⁶⁾ berichtet wurde. 2,4-Dinitrophenylhydrazin dagegen scheint sich als Donorligand nicht zu eignen: Wir konnten keine Anlagerung an Übergangsmetall-Ionen beobachten. Ein Vergleich der Basizitätskonstanten der verschiedenen substituierten Phenylhydrazine ^{70,85,87)} (Tabelle 5) zeigt, daß die des 2,4-Dinitrophenylhydrazins weit niedriger liegt als jene der koordinationsfähigen Phenylhydrazine. Die durch den -M - Effekt der beiden NO_2 -Gruppen hervorgerufene Elektronenverarmung am sekundären N-Atom wirkt sich induktiv auch auf die primäre NH_2 -Gruppe deutlich aus.

Umsetzungen des Pentafluorphenylhydrazins und anderer
Hydrazine mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen

Neben der Koordination des Pentafluorphenylhydrazins an Metall-Salze wurde auch sein Verhalten gegenüber Komplexen mit Metallen niedriger Oxidationsstufen untersucht.

a) Umsetzung mit Metallcarbonylen

Bei der indirekten photochemischen Reaktion⁸⁸⁾ des $C_6F_5NHNH_2$ mit den Metallcarbonylen $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ sowie verwandten Verbindungen wie $Mn(CH_3C_5H_4)(CO)_3$ wurde nur mit $Cr(CO)_6$ der analysenreine Komplex $Cr(CO)_5(C_6F_5NHNH_2)$ erhalten, während $W(CO)_5(C_6F_5NHNH_2)$ IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.



Die ν N-N-Banden liegen bei 950 bzw. 945 cm^{-1} (Tabelle 7), was wiederum für die Einzähligkeit des Liganden spricht. Die Verbindung $Cr(CO)_5(C_6F_5NHNH_2)$ löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Äthanol, Benzol, Aceton und Chloroform und ist sublimierbar; sie wird durch Licht- und Lufteinwirkung allmählich zersetzt.

Derartige Hydrazinkomplexe $M(CO)_5H_2NNH_2$ bzw.

$(CO)_5M-H_2NNH_2-M(CO)_5$, $C_6H_6M(CO)_2H_2NNH_2$ und $(C_5H_5)M(CO)_2H_2NNH_2$ fanden in letzter Zeit besonderes Interesse⁸⁹⁾, da sie sich zu Diimin-⁹⁰⁾ und Stickstoff-Komplexen⁹¹⁾ oxidieren lassen und somit eine Modells substanz für die enzymatische Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniakderivaten darstellen.

b) Umsetzungen mit Phosphin-Komplexen

Beim Einwirken von $C_6F_5NHNH_2$ auf $Pt(PPh_3)_4$ oder $Rh(PPh_3)_3Cl$ beobachtet man zwar eine Verfärbung des Reaktionsgemisches, jedoch lassen sich keine reinen Substanzen isolieren. Ebenso nimmt die Reaktion des $Rh(PPh_3)_3Cl$ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keinen klaren Verlauf.

Dagegen reagiert $Rh(PPh_3)_3Cl$ mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Äthanol zu einem gelben Hydrazinkomplex gemäß:



Osborn und Wilkinson⁹²⁾ erhielten bei Umsetzungen von

$Rh(PPh_3)_3Cl$ mit CO und C_2H_4 Verbindungen des Typs $RhCl(PPh_3)_2L$.

Bei der Reaktion von wasserfreiem Hydrazin mit $Rh(PPh_3)_3Cl$ unter Wasserstoff bilden sich keine Hydrazin-, sondern

Hydrido-Komplexe⁹³⁾. Hydrazin- und Phenylhydrazin-Komplexe^{94,95,65)} von Rh(III) wurden beschrieben.

Beim Einwirken von überschüssigem Hydrazinhydrat auf $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ wird sämtliches Triphenylphosphin gegen Hydrazin ausgetauscht unter Bildung des bereits bekannten $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NNH}_2)_2\text{Cl}_2]_n$ ⁶¹⁾.

Tabelle 7 IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{M}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)$
(M = Cr, W; in Nujol)

$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)$	$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)$	Zuordnung
3350 m	3330 m	✓ N-H
3270 Sch	3280 m	✓ N-H
2075 st	2085 st	✓ C=O
1925 sst	1925 sst	✓ C=O
1855 st	1855 st	✓ C=O
1605 sch	1615 sch	δ N-H
1505 st	1525 st	{ arom. Ring- Schw.
1495 st	1495 st	
1460 st	1465 st	
945 st	950 st	✓ N-N

Tabelle 8 IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{NNH}_2)_2$ ^{a)}

✓ N-H	δ N-H	✓ N-N	γ C-H _{arom}
3425 Sch	1592 st	943 m	755 st
3165 sst			695 st
3292 Sch			
3059 Sch			

a) in Nujol

Reaktionen der Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe mit elektrophilen Agentien

a) Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen

Die Löslichkeit der Pentafluorhydrazin-Komplexe des Co, Ni und Pd in Aldehyden und Ketonen läßt sich durch Hydrasonbildung erklären. Die Färbung der Lösungen deutet auf die Bildung von Hydrason-Komplexen hin, jedoch ließen sich nur die freien Hydrazone und die entsprechenden Metallsalze isolieren. In der Literatur sind einige Hydrasonkomplexe⁹⁶⁾, speziell von Co^{96,97)}, Ni, Fe und Sn⁹⁸⁾ beschrieben, die zweizählige Hydrason-Liganden besitzen sollen. Wahrscheinlich verhindert die Elektronenverarmung am Pentafluorphenyl-substituierten N-Atom die Bildung stabiler Chelatkomplexe.

b) Reaktionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

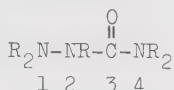
Orientierende Versuche mit den Hydrazin-Komplexen

$M(H_2NNH_2)_2Cl_2$ (M = Co, Ni, Zn) zeigten, daß beim Einwirken von Phenylisocyanat stabile Semicarbazid-Komplexe

$M(H_2NNHCONHC_6H_5)_2Cl_2$ entstehen.

Die ν C=O-Bande des Liganden (1640 bis 1650 cm^{-1}) ist gegenüber der des freien Phenylsemicarbazids (1670 cm^{-1})

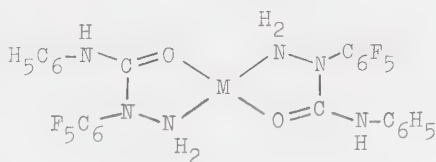
zu tieferen Wellenzahlen verschoben, was durch Chelatbildung mit einer Koordinationsstelle am O-Atom zu erklären ist. Untersuchungen von Jensen und Rancke-Madsen⁹⁹⁾ über die Ligandeneigenschaften von Semicarbaziden



ergaben, daß nur die in 2- oder 4-Stellung phenylsubstituierten Semicarbazide stabile Komplexe bilden. Eine Phenylgruppe in 1-Stellung verhindert, wohl aus sterischen Gründen, die üblicherweise an N 1 und am O-Atom erfolgende Koordination.

Auch bei der Reaktion des Phenylisocyanats mit den Pentafluorphenylhydrazin-Komplexen muß man erwarten, daß der Angriff am bereits substituierten N-Atom erfolgt; die unsubstituierte NH₂-Gruppe ist durch die Metall-Koordination vor dem elektrophilen Angriff abgeschirmt.

Für die aus M(H₂NNHC₆F₅)₄Cl₂ (M = Co, Ni) und Phenylisocyanat erhaltenen Semicarbazidkomplexe ist daher folgende Chelatstruktur anzunehmen:



Diese Struktur, die auch bei anderen Semicarbazid-Komplexen⁹⁹⁻¹⁰² und den ähnlichen Carbohydrazid-, Thio- und Selenocarbohydrazid-Komplexen¹⁰³⁻¹⁰⁵ vorliegt, wird durch die Verschiebung der ν C=O-Bande von 1698 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen (1640 cm^{-1}) bestätigt. Zwei Hydrazinmoleküle werden also bei der Semicarbazidbildung vom Metall abgespalten.

Beim freien Pentafluorphenylhydrazin greift Phenylisocyanat aus elektronischen Gründen an der primären NH_2 -Gruppe an. Aus dem sogewonnenen Semicarbazid $\text{C}_6\text{F}_5\text{-NH-NH-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ und Übergangsmetallsalzen (CoCl_2 , NiCl_2) konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jensen⁹⁹ keine Komplexe erhalten werden.

Die Reaktion von Phenylsenfölen Ph-N=C=S mit $\text{M}(\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{F}_5)_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) liefert Thiosemicarbazid-Komplexe der Formel $\text{M}(\text{H}_2\text{N-NC}_6\text{F}_5\text{-CS-NHC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$, so daß eine Chelatstruktur nicht anzunehmen ist. Das IR-Spektrum des koordinierten Liganden zeigt gegenüber dem freien Thiosemicarbazid keine wesentliche Verschiebung der ν C=S-Bande (1276 bzw. 1275 cm^{-1}). In anderen Thiosemicarbazid-Komplexen^{102,104,106,107} liegen dagegen Chelatstrukturen vor, was mit den Beobach-

tungen von Burns¹⁰⁴⁾ übereinstimmt, wonach Thiosemicarbazide als ein- und zweizählige Liganden wirken können.

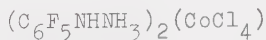
c) Umsetzung mit Benzoylchlorid

Übergangsmetallkomplexe mit Säurehydraziden wurden eingehend untersucht¹⁰⁹⁻¹¹²⁾, wobei nur Säurehydrazide des

Typs $R_2N-N-\overset{H}{\underset{O}{\parallel}}C-R'$ als Liganden auftreten. Da in

$Co(H_2NNHC_6F_5)_4Cl_2$ das freie Elektronenpaar des β -N-Atoms durch die Koordination am Metall blockiert ist, erwartet man den Angriff der Carbonylgruppe am α -ständigen N-Atom und die Bildung mit dem α -N-substituierten Benzoylhydrazid $C_6H_5-\overset{O}{\parallel}C-\underset{\underset{C_6F_5}{|}}{N}-NH_2$ als Liganden.

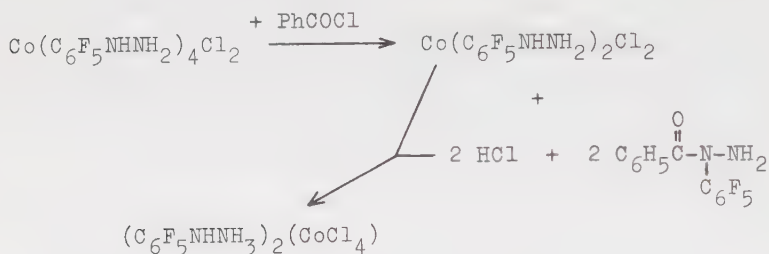
Aus $Co(C_6F_5NHNH_2)_4Cl_2$ und Benzoylchlorid bildet sich jedoch kein Säurehydrazid-Komplex, sondern Pentafluorphenylhydrazinium-tetrachlorocobaltat(II)



Im IR-Spektrum treten keine Amidbanden und keine C-H-Absorptionen der Phenylgruppe auf, wohl aber die N-H-, N-N- und Co-Cl-Banden. Die leuchtend blaue Färbung der Substanz ist typisch für Tetrachlorocobaltate(II). Die Verbindung ist identisch mit dem aus Pentafluorphenylhydraziniumchlorid und wasserfreiem Kobaltchlorid in Äthanol/Äther erhal-

tenen Salz.

Die Reaktion verläuft vermutlich wie folgt:



Das hier entstehende Benzoylhydrazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NH}_2$ enthält am α -N-Atom kein H-Atom mehr, so daß keine "Imidol"-Form b gebildet werden kann, gemäß:



wie sie in Säurehydrazid-Komplexen postuliert worden ist ¹¹¹⁾.

Oktaedrische Hydrazinium-Nickel(II)-Komplexe

$\text{NiX}_4[\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_3]_2$ sind bekannt ¹¹³⁾, in denen das

1,1,1-Trimethylhydrazinium-Kation am Metallatom koordiniert ist. Dies ist in unserem Falle nicht möglich, da die Protonierung an der freien NH_2 -Gruppe erfolgt, und sich das Pentafluorphenyl-substituierte N-Atom aus ste-

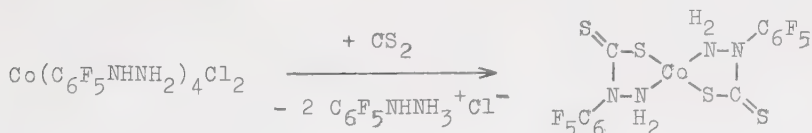
rischen und elektronischen Gründen nicht an das Metall anlagern kann.

d) Reaktion mit Kohlendisulfid

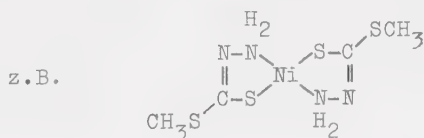
Bei der Umsetzung von Hydrazin-Komplexen mit CS_2 ist die Bildung von Dithiokohlensäurehydrazid-Komplexen

$\text{M}(\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{S}}{\text{N}}}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{SH})_2\text{Cl}_2$ zu erwarten, wie sie mit der freien Hydrazindithiocarbonsäure ($\text{R} = \text{H}$) von Jensen beschrieben wurden ¹¹⁴⁾. Die bei Raumtemperatur sehr langsam ver-

laufende Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ mit CS_2 liefert jedoch den Chelat-Komplex mit dem Hydrazodithiocarbonat,



der in seiner Zusammensetzung den Komplexen der iso-Hydrazindithiocarbonsäureester entspricht ¹¹⁵⁾ :



Im IR-Spektrum beobachtet man neben den $\nu \text{ N-H-}$, $\delta \text{ N-H-}$ und $\nu \text{ N-N-}$ Banden eine mittelstarke $\nu \text{ C=S-}$ Bande bei 1274 cm^{-1} , die das Vorliegen einer freien C=S- Gruppe bestätigt.

Tabelle 9 IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) der Komplexe mit Pentafluorphenylhydrazin-Derivaten

Verbindung	ν N-H	ν C=O	ν C=S	δ N-H	arom. Ringschw.	ν N-N	ν C-H _{arom}
$\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{NC}_6\text{F}_5-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ^{a)}	3290 sst	1640 st		1598 st	1558 st 1520 sst 1448 m	970 st	752 st 690 m
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{NC}_6\text{F}_5-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ^{a)}	3265 sst	1640 st		1598 st	1570 st 1520 sst 1450 st	968 st	750 st 690 st
$\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{NC}_6\text{F}_5-\text{CS}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ ^{a)}	3340 sch 3305 sch 3258 sch		1276 m	1595 m	1565 m 1525 sst 1455 m	973 st	735 m 692 st
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{NC}_6\text{F}_5-\text{CS}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ ^{a)}	3340 m 3260 sch 3150 m		1276 m	1595 sch	1515 sst 1448 sch	960 st	735 m 690 st
$\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{NC}_6\text{F}_5-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{S})_2$ ^{a)}	3325 m 3300 m 3270 st		1274 m	1605 sch 1585 m	1518 st 1485 st	960 st	
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH})_3)_2(\text{CoCl}_4)$ ^{b)}	3330 m 3250 m 3170 sch			1575 m		955 st	

a) in KBr b) in Nujol

Diskussion der Reaktionen an Pentafluorphenylhydrazin-
Komplexen

Durch die Koordination des RHNNH_2 -Liganden über die NH_2 -Gruppe wird der Angriff elektrophiler Agentien in Pentafluorphenylhydrazin-Komplexen zum bereits monosubstituierten N-Atom dirigiert.



(X = O, S; Y = C; Z = N-R, S)

Da sich die neu entstandenen Liganden (z.B. mit Wasser oder verdünnten Säuren) wieder abspalten lassen, sind durch Reaktion am koordinierten Liganden gezielt 1,1-disubstituierte Hydrazine zugänglich, wobei das Metallatom als Schutzgruppe wirkt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen ⁺⁾

Die Experimente wurden, soweit nicht anders angegeben, unter trockenem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren stickstoffgesättigt und über geeigneten Trockenmitteln destilliert.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325, zum Teil auch mit einem Perkin-Elmer IR-Doppelstrahlphotometer Modell 21 sowie mit dem Perkin-Elmer Infracord 137 aufgenommen. Die ^1H -Kernresonanz-Spektren wurden mit einem Varian A 60 - Gerät unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard aufgezeichnet. Die Messung der magnetischen Momente erfolgte mit einer von Poschenrieder ¹¹⁶⁾ konstruierten magnetischen Waage. Zur Aufnahme der Röntgenphotoelektronen-Spektren wurde ein AEI ES 100 Elektronenspektrometer verwendet, wobei die $\text{Al K}_{1/2}$ Linie (1486,6 eV) zur Anregung diente.

+)

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Fräulein Chr.Eberle sowie den Herren H.Kirmaier, G.Berger und D.Dränert.

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktsgerät nach Tottoli ermittelt und sind nicht korrigiert. Molekulargewichte wurden osmometrisch mit einem Mechrolab Dampfdruckosmometer bestimmt.

Die Durchführung der C-H- und N-Verbrennungsanalysen erfolgte im Mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München.

Bei Verwendung von CuO als Oxidationsmittel wurden für Derivate und Komplexe des Pentafluorphenylhydrazins im allgemeinen um 1 bis 3 % zu hohe C-Werte gefunden, während mit Hilfe von V_2O_5 als Oxidans im Mikroanalytischen Labor von Dr.E.Pascher, Bonn, exakte Werte ermittelt wurden. Zu guten C- und H-Werten gelangte man auch durch Einsatz von frisch mit CuO beschickten Verbrennungsrohren.

Reaktionen organischer Azide mit Hydrido-Komplexen

(DPE)₂Rh(TosNNTos)Rh(DPE)₂

Eine Lösung von 0,9 g (1 mMol) RhH(DPE)₂¹¹⁷⁾ in 25 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 0,4 g (2 mMol) Tosyl-¹¹⁸⁾azid versetzt. Sofort setzt lebhafte Gasentwicklung ein, und allmählich fällt eine gelbe Substanz aus, die nach einstündigem Rühren abgesaugt und mehrmals mit je 5 ml Benzol gewaschen wird. Sie kann aus heißem Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Zers.Pkt. 219-220°C.

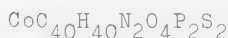


	C	H	N	MG
ber.	66,40	5,19	1,31	2137,8 ⁺⁾
gef.	67,56	5,44	1,14	2680

⁺⁾ in CHCl₃, löst sich nur mäßig

(DPE)Co(NHTos)₂

Eine Suspension von 0,85 g (1 mMol) CoH(DPE)₂¹¹⁹⁾ in 20 ml von 0°C wird mit einem Überschuß von TosN₃ (0,7 ml) behandelt, wobei lebhafte Gasentwicklung auftritt. Man rührt 1 Std. bei 0°C, dann 3 Std. bei Raumtemperatur und saugt hierauf einen graublauen Niederschlag ab, der mit Äther gewaschen und aus CHCl₃/Äther umkristallisiert wird. Smp. 258-260°C (Zers.; sintert ab 215°C)



	C	H	N	MG	
ber.	60,25	5,06	3,52	797,2 ⁺⁾	⁺⁾ in CHCl ₃
gef.	60,42	5,12	3,83	789	

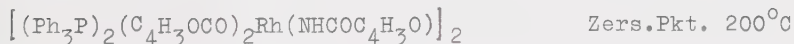
Reaktionen von $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit Säureaziden

Man versetzt eine Lösung von 0,12 g (0,13 mmol)

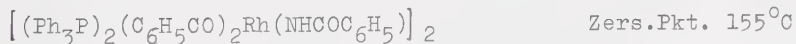
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ¹²⁰⁾ in 5 ml Benzol mit etwa 0,7 mmol des jeweiligen Azids (0,1 g FurN_3 , 0,21 g TosN_3 , 0,1 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$) in 5 ml Benzol. Es tritt heftige Gasentwicklung auf. Man läßt das Gemisch 1 Tag bei Raumtemperatur rühren, filtriert und zieht im Vakuum das Lösungsmittel ab. Die ockerfarbenen Rückstände werden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und liefern gelbe, feinkristalline Substanzen.



	C	H	N	MG
ber.	59,7	4,49	1,22	2288,4
gef.	57,03	4,69	1,31	



	H	N	MG
ber.	4,36	1,51	1854,2
gef.	4,47	1,95	



	H	N	MG
ber.	4,84	1,47	1914,4
gef.	4,50	1,64	

Reaktion von $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ mit Furoylazid

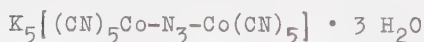
In die olivgrüne Lösung von 2,2 g (3 mMol)

$\text{K}_6 \text{Co}(\text{CN})_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml stickstoffgesättigtem Wasser von 0 - 5°C wird so lange Wasserstoff eingeleitet

(ca. 1 Std.), bis die grüne Farbe verschwunden ist und der blaßgelbe Hydrido-Komplex $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ in Lösung entstanden ist.¹²²⁾ Hierauf fügt man unter kräftigem Rühren

eine Lösung von 1,37 g (10 mMol) FurN_3 ¹²¹⁾ in 40 ml Benzol zu, wobei sofort lebhafte Gasentwicklung auftritt.

Nach ca. 3 Std. trennt man die farblose Benzolphase von der wäßrigen Phase ab und engt letztere im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und in ca. 400 ml Äthanol gegossen, wobei ein zitronengelber flockiger Niederschlag ausfällt, der abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und noch einmal aus Wasser mit Äthanol umgefällt wird. Smp. > 300°C .



	C	H	N	MG
ber.	18,00	0,9	27,20	659,4
gef.	19,13	1,00	25,25	

Reaktionen organischer Azide mit Phosphenen und
Halogeno-Phosphin-Kobalt-Komplexen

N-Furoyl-P,P,P-triphenylphosphinin Fur-N=PPh₃

Zu einer Lösung von 1,05 g (4 mMol) PPh₃ in 5 ml Benzol gibt man 0,55 g (4 mMol) FurN₃ in 10 ml Benzol. Sogleich tritt unter leichter Erwärmung lebhaft Gasentwicklung auf. Nach 3 Std. wird die Lösung filtriert, und mit 30 ml Petroläther ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag gefällt, der abgesaugt, mit Petroläther gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Smp. 168-169°C

C₂₃H₁₈NO₂P

	C	H	N	MG
ber.	74,45	4,89	3,78	371,1
gef.	74,47	4,86	3,61	

N-Furoyl-P,P,P-tricyclohexylphosphinin Fur-N=P(C₆H₁₁)₃

0,28 g (2 mMol) FurN₃ in 3 ml Äther werden zu 0,55 g (2 mMol) Tricyclohexylphosphin in 10 ml Äther gegeben und 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht. Man saugt den erhaltenen weißen Niederschlag ab und kristallisiert aus CH₂Cl₂ um. Smp. 193-194°C

C₂₃H₃₆NO₂P

	C	H	N	MG
ber.	70,85	9,31	3,59	389,5
gef.	70,02	8,71	3,11	

STAUDINGER-Addukt aus Furoylazid und Tricyclohexylphosphin:

1,1,1-Tricyclohexyl-4-furoyl-phosphazid $\text{Fur-N=N-N=PC}_{18}\text{H}_{33}$

Man mischt eine Lösung von 2,8 g (10 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 /30 ml Äther bei -16°C mit einer Lösung von 1,5 g (11 mmol) FurN_3 in 5 ml Äther. Sofort bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der bei ca. -16°C abgefrittet und mit viel Äther gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Hochvakuum ist die gelbe Verb. auch bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. (Im Laufe einiger Wochen tritt allerdings Zersetzung ein.) In benzolischer Lösung zersetzt sich die Substanz bei ca. $45-47^\circ\text{C}$, die Festsubstanz wird bei ca. 110°C farblos und schmilzt bei $194-196^\circ\text{C}$. (Es entsteht das Phosphinimin.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (417,55)

N ber. 10,06 gef. 10,16

$\text{CoCl}_2(\text{FurN=PPh}_3)_2$

1,3 g (2 mmol) $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ¹²⁴⁾ werden in 40 ml Aceton gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,55 g (4 mmol) FurN_3 versetzt. Sofort fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus; nach ca. 15 sec setzt stetige Gasentwicklung ein und die Lösung färbt sich blau. (Entwickeltes Gasvolumen nach 2 Std. 95 ml, ber. 96,5 ml.) Nach dreistündiger Reaktion wird die blaue Lösung filtriert und im Vakuum eingeeengt, bis sich die ersten Kristalle bilden. Bei 0°C kristallisiert im Laufe von 2 Tagen eine blaue Substanz aus, die abgesaugt, mit wenig eisgekühltem Aceton (etwas löslich!)

und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 1 g (57,6 %); aus der Mutterlauge lassen sich noch 0,6 g (34 %) der blauen Kristalle gewinnen. Sie sind gut löslich in Aceton und CH_2Cl_2 , mäßig in CHCl_3 , unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Smp. 177-178°C.



	C	H	N	MG
ber.	63,35	4,16	3,21	872,1
gef.	63,16	4,20	3,02	

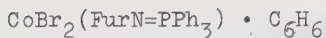


a) 0,74 g (1 mMol) $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ ¹²⁴⁾ in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur mit 0,55 g (4 mMol) FurN₃ in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die sofort entstehende moosgrüne Lösung beginnt nach ca. 10 sec zu gasen; (insgesamt 53 ml, ber. 52,2 ml). Nach 3 Std. filtriert man die jetzt dunkelblaue Lösung und überschichtet mit ca. 30 ml Äther. Im Laufe von 3 Tagen entstehen schön ausgebildete blaue Kristalle, die nach dem Absaugen mit viel Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Smp. 165-167°C.

b) Die gleiche Substanz erhält man durch Versetzen einer Aufschlämmung von 0,08 g (0,4 mMol) wasserfreiem CoBr_2 in 3 ml CH_2Cl_2 mit einer Lösung von 0,56 g (1,5 mMol) FurN=PPh₃ in 5 ml CH_2Cl_2 , 5ständiges Rühren und Ausfällen mit ca. 30 ml Äther.



	C	H	N	MG
ber.	57,45	3,78	2,91	961,0
gef.	57,16	4,25	2,78	



Erhitzt man eine Suspension von 0,11 g (0,5 mMol) wasserfreiem CoBr_2 in 5 ml Benzol mit einer Lösung von 0,7 g (1,9 mMol) FurN=PPh_3 in 20 ml Benzol 5 Std. zum Sieden unter Rückfluß, so erhält man nach dem Erkalten einen tiefblauen kristallinen Niederschlag, der abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Smp. 155°C .



	C	H	N	MG
ber.	52,10	3,62	2,09	667,9
gef.	53,79	3,89	1,96	



Man löst 0,4 g (1,1 mMol) $\text{CoCl}_2(\text{PEt}_3)_2^{125)}$ in 25 ml Äther und fügt bei Raumtemperatur 0,35 g (2,5 mMol) FurN_3 in 5 ml Äther hinzu. Sofort fällt ein moosgrüner Niederschlag aus; nach ca. 20 sec setzt lebhaft Gasentwicklung ein. Nach 3 Std. hat sich ein zähes blaues Öl gebildet, das durch ausdauerndes Anreiben mit einem Glasstab zum Kristallisieren gebracht wird. Der hellblaue feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt, 4 mal mit je 10 ml Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Smp. $119-120^\circ\text{C}$. Das Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ gestaltet sich sehr schwierig, da meist nur blaue Öle anfallen.



	C	H	N	MG
ber.	45,20	6,22	4,79	584,1
gef.	43,38	5,93	3,91	

Reaktion von $\text{CoCl}_2(\text{PET}_3)_2$ und FurN_3 bei 0°C .

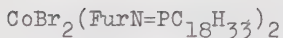
Führt man die Umsetzung von 0,2 g (0,55 mMol) $\text{CoCl}_2(\text{PET}_3)_2$ in 25 ml Äther und 0,15 g (1,1 mMol) FurN_3 in 5 ml Äther bei 0°C durch, so bleibt der entstehende moosgrüne Niederschlag stabil. Man saugt durch eine auf 0°C gekühlte Fritte ab und trocknet in der Kälte im Hochvakuum. Die Verbindung wird IR-spektroskopisch als Phosphazid-Addukt $\text{CoCl}_2(\text{FurN}=\text{N}=\text{N}=\text{PET}_3)_n$ charakterisiert. Sie ist bei 0°C längere Zeit haltbar, zersetzt sich aber bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten zum blauen Phosphinimin-Komplex.

$\text{CoBr}_2(\text{FurN}=\text{PET}_3)_2$

0,4 g (0,9 mMol) $\text{CoBr}_2(\text{PET}_3)_2$ ¹²⁶⁾ werden in 30 ml Äther gelöst und 0,55 g (4 mMol) FurN_3 fest hinzugefügt. Sofort fällt ein olivgrüner Niederschlag aus, und nach ca. 30 sec setzt stetige Gasentwicklung ein. Nach 4 Std. hat sich ein dunkelblaues zähes Öl abgesetzt, das durch Anreiben zum Kristallisieren gebracht wird. Man saugt die hellblauen Kristalle ab, wäscht mit viel Äther und trocknet im Hochvakuum. Smp. $118-120^\circ\text{C}$ (sintert ab 110°C).



	C	H	N	MG
ber.	39,22	5,39	4,16	673,0
gef.	39,55	5,57	3,95	



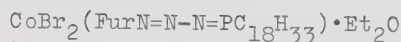
a) Man versetzt bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,39 g (0,5 mMol) CoBr₂[P(C₆H₁₁)₃]₂¹²⁴⁾ in 25 ml Aceton mit 0,28 g (2 mMol) festem Furoylazid. Sofort entsteht ein grünes Reaktionsgemisch, in welchem nach ca. 2 min schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 1 Tag hat sich eine tiefblaue Lösung gebildet, die noch 1 Std. zum Sieden erhitzt und darauf bis zum Ausscheiden eines zähen blauen Öles eingeeengt wird. Durch Anreiben mit einem Glasstab erhält man hellblaue Kristalle, die man aus Aceton/Äther umkristallisiert. Smp. 176-177°C.

b) Zu einer Aufschlammung von 65 mg (0,3 mMol) wasserfreiem CoBr₂ in 20 ml CH₂Cl₂ fügt man 0,2 g (0,7 mMol) FurN=P(C₆H₁₁)₃ in 3 ml CH₂Cl₂ hinzu und rührt ca. 4 Std. Die entstandene Lösung wird filtriert und mit ca. 30 ml Äther überschichtet. Im Laufe einiger Tage setzen sich schöne blaue Kristalle ab. Smp. 175-176°C.

c) Die Aufschlammung von 0,11 g (0,5 mMol) wasserfreiem CoBr₂ in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit einer Lösung von 0,45 g (1,2 mMol) FurN=N-N=P(C₆H₁₁)₃ versetzt und gerührt. Es entsteht eine grüne Lösung, die bei Raumtemperatur im Laufe von 2 Tagen nach tiefblau umschlägt. Durch Überschichten mit ca. 40 ml Äther gewinnt man blaue Kristalle, welche bei 176-177°C schmelzen.



	C	H	N	MG
ber.	55,3	7,28	2,81	997,2
gef.	52,38	7,10	2,60	



a) 780 mg (1 mMol) $\text{CoBr}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 von 0°C gelöst und mit 0,3 g (2,2 mMol) FurN_3 in 5 ml CH_2Cl_2 von 0°C versetzt. Man filtriert die entstandene grüne Lösung in der Kälte und fällt mit ca. 30 ml eiskaltem Äther einen grünen feinkristallinen Niederschlag, der rasch abgesaugt und mit ca. 30 ml eiskaltem Äther gewaschen wird. Er wird bei 0°C aus CH_2Cl_2 mit Äther umgefällt. Im trockenen Zustand ist die Verbindung monatelang haltbar, zersetzt sich aber beim Erhitzen ca. 135°C bzw. beim Stehen unter der Mutterlauge auch bei Raumtemperatur (innerhalb von 1-2 Tagen) zum blauen Phosphinimin-Komplex. Die grüne Lösung des Komplexes in Benzol färbt sich bereits bei 80°C rasch blau.

b) Durch Rühren einer Aufschlämmung von 0,11 g (0,5 mMol) wasserfreiem CoBr_2 und 0,45 g (1,2 mMol) $\text{FurN=N-N=P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 von 0°C erhält man nach 2 Std. eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich nach dem Filtrieren mit ca. 30 ml Äther (0°C) ein grüner feinkristalliner Niederschlag ausfällen läßt, der bei 0°C abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.



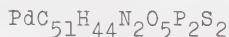
	C	H	N	MG
ber.	45,65	6,54	5,91	710,1
gef.	46,02	6,06	5,78	

Reaktionen organischer Isocyanate mit Edelmetall-

Phosphin-Komplexen: Ureylen-Komplexe.

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TosNCON}^+\text{Tos})$

Eine Lösung von 1 g (5 mMol) Tosylisocyanat^{+) 128)} in 5 ml Benzol wird zu 0,7 g (0,6 mMol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 20 ml Benzol hinzugefügt. Die Reaktionslösung färbt sich orange, und leichte Gasentwicklung ist zu beobachten. Nach einstündigem Rückflußkochen saugt man ein gelbes feinkristallines Produkt ab, das mit ca. 15 ml Benzol gewaschen und aus CHCl_3 /Äther umkristallisiert wird. Nach dem Trocknen im Hochvakuum schmilzt die Substanz bei 198-200°C unter Zersetzung.



	C	H	N	MG
ber.	61,40	4,50	2,80	996
gef.	60,64	4,50	2,80	989 ⁾

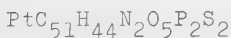
⁾ in CHCl_3

⁺⁾ Tosylisocyanat wurde von Fluka AG, Buchs, Schweiz bezogen; Darstellung siehe 127).

Pt(PPh₃)₂(TosNCONTos)

a) Unter Rühren werden zu einer Lösung von 0,62 g (0,5 mMol) Pt(PPh₃)¹²⁹⁾ in 15 ml Benzol bei Raumtemperatur 0,8 g (4 mMol) Tosylisocyanat zugetropft. Die gelbe Lösungsfarbe verschwindet, und nach kurzer Zeit entwickelt sich ein Gas, das durch sein IR-Spektrum als Gemisch aus CO und CO₂ charakterisiert wird. Nach 3 Std. saugt man einen weißen feinkristallinen Niederschlag ab, wäscht mit heißem Benzol und trocknet im Hochvakuum. Die erhaltene Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sie löst sich in heißem Dimethylsulfoxid. Smp. 240-242°C.

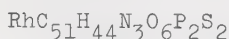
b) Man läßt 0,62 g (0,5 mMol) Pt(PPh₃) und 0,4 g (1,1 mMol) N,N'-Ditosylharnstoff¹³⁰⁾ in 15 ml Benzol 24 Std. unter Rückfluß kochen und saugt von der heißen Reaktionsmischung eine weiße feinkristalline Substanz ab, die nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen im Hochvakuum bei 241-243°C schmilzt. Das IR-Spektrum ist identisch mit der unter a) dargestellten Substanz.



	C	H	N	O	MG
ber.	56,40	4,08	2,57	7,40	1086
gef. a)	57,45	4,69	2,39	8,30	
b)	55,63	3,52	2,72		

Rh(NO)(PPh₃)₂(TosNCONTos)

Zu einer Lösung von 0,46 g (0,5 mMol) Rh(NO)(PPh₃)₃¹³¹⁾ in 20 ml Benzol gibt man 1 g (5 mMol) Tosylisocyanat, worauf mäßige Gasentwicklung einsetzt und ein feiner gelber Niederschlag ausfällt. Nach einstündigem Rückflußkochen saugt man das gelbe Produkt ab, wäscht mit ca. 25 ml heißem Benzol und trocknet im Hochvakuum. Smp. 209-210°C.



	C	H	N	MG
ber.	59,80	4,34	4,11	1022,9
gef.	59,88	4,25	4,10	

Durch eine Suspension von 0,45 g (0,44 mMol) Rh(NO)(PPh₃)₂(TosNCONTos) in 20 ml Benzol wird 1 Std. lang HCl-Gas hindurchgeleitet, hierauf das überschüssige HCl-Gas mit Stickstoff vertrieben und das Benzol abgezogen. Nach Extraktion des Rückstandes mit trockenem Äther bleibt eine gelbe Substanz zurück, die an Hand ihres IR-Spektrums als Rh(NO)(PPh₃)₂Cl₂¹³²⁾ identifiziert wird. Aus der ätherischen Lösung erhält man durch Eindampfen einen weißen Feststoff, dessen IR-Spektrum mit dem des unabhängig dargestellten N,N'-Ditosylharnstoffs übereinstimmt.

$\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\text{TosNCONTos})$

Zur orangeroten Lösung von 0,42 g (0,4 mMol)

$\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)^{133)}$ in 20 ml Benzol gibt man 1,5 g (7,5 mMol)

Tosylisocyanat. Bei Raumtemperatur zeigt sich keine Reaktion, während bei ca. 50°C mäßige Gasentwicklung auftritt.

Nach zweistündigem Rückflußkochen saugt man eine elfenbeinfarbene feinkristalline Substanz ab, wäscht mit warmem Benzol und trocknet im Hochvakuum. Smp. 252-253°C.

$\text{IrC}_{51}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$

	C	H	N	MG
ber.	55,00	3,99	3,77	1112,6
gef.	54,81	3,70	3,65	

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{TosNCONTos})$

a) Zu einer Suspension von 0,7 g (0,8 mMol) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}^{134)}$ in 25 ml Benzol gibt man 1 g (5 mMol) Tosylisocyanat

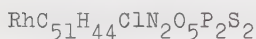
und rührt bei Zimmertemperatur. Nach ca. 40 Std. ist eine gelbe Lösung entstanden, die im Vakuum bis ca. 5 ml eingengt und mit 40 ml Äther überschichtet wird. Die sich abscheidenden gelben Kristalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Smp. 159-160°C.

Aus der Mutterlauge erhält man ein Gemisch aus

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{TosNCONTos})$ und $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Benzol/Äther trennen läßt.

b) Eine Mischung von 0,2 g (0,2 mMol) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ und 0,73 g N,N'-Ditosylharnstoff in 20 ml Benzol wird 10 Std.

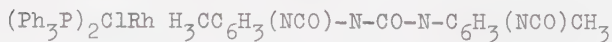
lang unter Rückfluß gekocht. Von der erhaltenen gelben Lösung wird der größte Teil des Benzols abgezogen und 10 ml Äther zugesetzt. Es entstehen gelbe Kristalle, die bei 160°C schmelzen. Das IR-Spektrum ist mit dem der unter a) erhaltenen Substanz identisch.



	C	H	N	MG
ber.	59,40	4,31	2,72	1029,4
gef. a)	59,02	4,11	2,68	1040 ⁺
b)	58,59	4,04	2,59	
+)				
in Benzol				

Reaktion von $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ mit Toluylen-2,4-diisocyanat

0,46 g (0,5 mmol) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit einem Überschuß (1,5 ml) von Toluylen-2,4-diisocyanat unter Rückfluß gekocht. Nach 3 Std. saugt man einen feinkristallinen gelben Niederschlag ab, wäscht mit Benzol und Äther und trocknet im Hochvakuum. Smp. 256-258°C.



	C	H	N	MG
ber.	64,80	4,31	5,70	983,26



	C	H	N	MG
ber.	64,05	4,10	5,53	1010,7
gef.	64,36	4,26	5,50	946,0 ⁺
+)				
in CHCl_3				

Darstellung und Reaktionen von Komplexen des Penta-
fluorphenylhydrazins

Vorbemerkung zur Darstellung der Pentafluorphenylhydra-
zin-Komplexe:

Die Verbindungen $M(C_6F_5NHNH_2)_4Cl_2$ ($M = Co, Ni$) und $M(C_6F_5NHNH_2)_2Cl_2$ ($M = Mn, Zn, Cd$) wurden durch Einwirken stöchiometrischer Mengen, die Komplexe $Fe(C_6F_5NHNH_2)_2Cl_2$, $Cu(C_6F_5NHNH_2)Cl$, $Hg(C_6F_5NHNH_2)_2Cl$ (und $Au(C_6F_5NHNH_2)_nCl$) durch Einwirken eines Überschusses von Pentafluorphenylhydrazin⁺ auf die entsprechenden Metalle in Äthanol gewonnen. Hierbei wurde unter N_2 gearbeitet, obgleich es nur in den Fällen des Mn , Fe , Cu unerlässlich ist. Die entstandenen Verbindungen wurden nach dem Absaugen, wenn nicht anders angegeben, mit Äthanol und Äther gewaschen und waren nach ca. sechsstündigem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur analysenrein. Die Zersetzungspunkte liegen, wo nicht anders vermerkt, über $300^\circ C$. Die Ausbeuten waren praktisch quantitativ.

Zu den Analysen der Pentafluorphenylhydrazin-Verbindungen siehe " Allgemeine Vorbemerkungen " zum Experimentellen Teil.

+) bezogen von PCR Peninsular Chemresearch Inc.,
Gainesville, Florida, USA; Darstellung siehe 70) .



Zu einer konzentrierten Lösung von 0,48 g (2 mMol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Äthanol läßt man eine äthanolische Lösung von 1,6 g (8 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ tropfen, wobei sofort ein seidig glänzender rosa Niederschlag ausfällt. Die Substanz ist unlöslich in Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Petroläther, etwas löslich in Äthanol; gelöst wird sie von Aldehyden und Ketonen mit dunkelblauer bis dunkelgrüner Farbe.



	C	H	N	Cl	F	Co	MG
ber.	31,20	1,30	12,15	7,70	41,30	6,40	922,3
gef.	31,04	1,28	12,05	7,89	41,60	6,20	



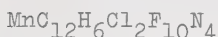
Zur Lösung von 0,48 g (2 mMol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in wenig Äthanol wird eine konzentrierte äthanolische Lösung von 1,6 g (8 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ zugetropft; es entsteht ein hellblauer glänzender Niederschlag, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, von Aldehyden und Ketonen mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird.



	C	H	N	MG
ber.	31,20	1,30	12,15	922,0
gef.	31,43	1,44	11,84	



Eine Lösung von 0,4 g (2 mMol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Äthanol versetzt man langsam mit 0,8 g (4 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 5 ml Äthanol. Der allmählich ausfallende, sehr feinkristalline fleischfarbene Niederschlag wird mit einer G 4 Fritte abgesaugt. Er löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch nicht in Aceton.



	C	H	N	MG
ber.	27,60	1,16	10,72	521,94
gef.	29,03	1,41	11,14	



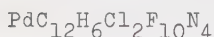
0,4 g (3 mMol) ZnCl_2 in wenig Äthanol versetzt man mit einer konzentrierten Lösung von 1,2 g (6 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$. Nach einigen Stunden fällt ein weißer, glänzender Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig kaltem Äthanol und viel Petroläther gewaschen wird. Die Substanz löst sich nicht in Petroläther, Benzol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mäßig in Äthanol und Äther, gut in Aldehyden und Ketonen.



	C	H	N	MG
ber.	27,00	1,13	10,55	532,5
gef.	26,93	1,23	10,34	

$\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_2\text{Cl}_2$

Man löst 1 g (1,8 mmol) $(\text{Ph}_4\text{As})_2(\text{PdCl}_4)$ (dargestellt aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, NaCl und Ph_4AsCl) in wenig CH_2Cl_2 und gibt eine Lösung von 1,1 g (6 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in CH_2Cl_2 zu. Die dunkelbraune Lösung hellt sich auf, und nach ca. 1 min fällt ein goldgelber, seidig glänzender Niederschlag aus, der abgesaugt und mit CH_2Cl_2 gewaschen wird. Er löst sich nicht in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol und Petroläther, mäßig in Äthanol und Äther, gut in Aldehyden und Ketonen mit gelber Farbe.



	C	H	N	MG
ber.	25,10	1,05	9,79	573,3
gef.	25,07	1,16	9,81	540 ⁺

+)
in Aceton

$\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_2\text{Cl}_2$

0,36 g (2 mmol) CdCl_2 werden in 30 ml 96%igem Äthanol gelöst und 0,8 g (4 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 20 ml Äthanol zutropft. Sofort fällt ein sehr feiner weißer Niederschlag aus, der durch eine G 4 Fritte abgesaugt wird. Er löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch nicht in Aceton.



	C	H	N	MG
ber.	24,85	1,05	9,68	579,4
gef.	24,63	1,23	9,58	



a) Unter Stickstoff versetzt man eine konzentrierte Lösung von 0,4 g (1,5 mMol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Äthanol mit 1,55 g (7,8 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 20 ml Äthanol. Unter leichter Gasentwicklung beginnt nach etwa 1 min ein weißer Niederschlag auszufallen, der nach ca. 1 Std. abgesaugt wird. Er löst sich nicht in Äthanol, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Petroläther, mäßig in Äther, gut in Aldehyden und Ketonen mit gelbbrauner Farbe. An der Luft färbt er sich nach einiger Zeit braunschwarz.

Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Versetzen mit verdünnter Natronlauge und Ausäthern eine Substanz, die als Pentafluoranilin identifiziert wird. (Sdp. 153-155°C, Lit.¹³⁵⁾ 156-157°C. Acetylderivat: Smp. 129-130°C, Lit. 131°C)

b) 0,2 g (1 mMol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden unter N_2 in 5 ml Äthanol gelöst und mit 0,4 g (2 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ versetzt. Nach ca. 1 min fällt ein weißer Niederschlag aus, dessen IR-Spektrum mit dem der unter a) dargestellten Substanz identisch ist.



	C	H	N	Cl	MG
ber.	27,58	1,15	10,71	13,57	523,0
gef.	28,35	1,64	10,50	13,71	

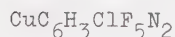
Nach Zersetzung des Komplexes mit verdünnter HCl erhält man mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ eine intensive Blaufärbung. (Nachweis des Fe^{II} !)

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)\text{Cl}$

a) Unter Stickstoff fügt man zu 0,4 g (2,3 mMol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Äthanol eine Lösung von 1,5 g (7,5 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 20 ml Äthanol. Sofort fällt unter leichter Gasentwicklung ein glänzender weißer Niederschlag aus, der sich nur in Aldehyden und Ketonen löst.

An der Luft wird er nach einiger Zeit braun. Mit verdünnter Natronlauge wird beim Erwärmen rotes $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}$ gebildet.

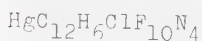
b) Eine Suspension von 0,1 g (1 mMol) CuCl (hellgrün) in 2 ml Äthanol wird mit einer Lösung von 0,3 g (1,5 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 4 ml Äthanol versetzt und 1 Tag unter N_2 gerührt. Der entstandene weiß-glänzende Niederschlag wird durch sein IR-Spektrum als $\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)\text{Cl}$ identifiziert.



	C	H	N	Cl	MG
ber.	24,20	1,01	9,45	11,80	302,1
gef.	27,02	1,33	9,50	12,0	

$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_2\text{Cl}$

Zu 0,54 g (2 mMol) HgCl_2 in 15 ml Äthanol werden 0,8 g (4 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 10 ml Äthanol gegeben. Es fällt ein weißer glänzender Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Er löst sich mäßig in Äthanol, nicht dagegen in Aceton. Mit Ammoniak beobachtet man eine Schwarzfärbung. (Nachweis für Hg^{I} !)



	C	H	N	MG
ber.	22,80	0,96	8,86	632,3

Reaktion von AuCl_3 bzw. $(\text{NEt}_4)(\text{AuCl}_4)$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$

a) 0,1 g (0,3 mMol) AuCl_3 in 5 ml Äthanol werden mit 0,3 g (1,5 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 5 ml Äthanol versetzt. Unter leichter Gasentwicklung fällt eine rotbraune Substanz aus.

b) Zu 0,47 g (1 mMol) $\text{NEt}_4\text{AuCl}_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man 1 g (5 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 . Es fällt sofort ein gallertartiger, gelbgrüner Niederschlag aus, der sich unter Gasentwicklung allmählich gelbbraun färbt.

Die IR-Spektren der aus a) und b) erhaltenen Produkte sind identisch und stimmen in den wesentlichen Banden mit denen der übrigen Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe überein.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$

Eine Lösung von 0,22 g (1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0,4 g (2 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 20 ml THF wird ca. 100 min lang mit einer UV-Tauchlampe (Quecksilberhochdruckbrenner TQ 81, Firma Hanau) bestrahlt, wobei 24 ml Gas entweichen, und sich die Lösung von gelb nach braun verfärbt. Man engt im Vakuum auf ca. 1/5 des ursprünglichen Volumens ein und versetzt mit wenig Äthanol und Wasser, wobei ein schmutzig-gelber Niederschlag ausfällt, der aus Äthanol mit Wasser umgefällt wird und nach dem Trocknen bei 80°C unter Zersetzung schmilzt.



	C	H	N	MG
ber.	33,82	0,77	7,18	390
gef.	34,00	1,30	7,3	

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{NNH}_2)_2$

Man versetzt unter Stickstoff 0,3 g (0,3 mMol) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ in 10 ml Äthanol mit ca. 1 ml 85 %iger Hydrazinhydrat-Lösung und rührt unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur. Nach kurzer Zeit verfärbt sich das Reaktionsgemisch von rot nach gelb, und ein gelber Niederschlag fällt aus, der nach 2 Std. abgesaugt, dreimal mit je 5 ml Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Er ist in CH_2Cl_2 gut löslich.

Smp. 151°C .

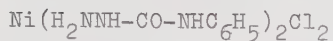
$\text{RhC}_{18}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{P}$

	C	H	N	MG
ber.	46,6	4,96	12,05	464,8
gef.	45,88	5,11	11,89	

Reaktion von $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit Hydrazinhydrat

1,35 g (2,1 mMol) $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ werden in 20 ml Äthanol mit 6 ml Hydrazinhydrat versetzt. Es entsteht sofort eine blaß-rosa Lösung, aus der allmählich ein schwach rosa Niederschlag ausfällt. Nach dem Absaugen, Waschen mit viel Äthanol und Äther sowie Trocknen im Hochvakuum zersetzt sich die Substanz bei $255 - 257^\circ\text{C}$. Sie löst sich in Wasser mit blaugrüner Farbe.

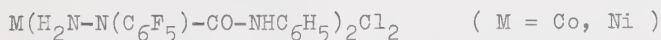
Reaktionen der Pentafluorphenylhydrazin-Komplexe mit
elektrophilen Agentien.



1 g (0,6 mmol) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NNH}_2)_2\text{Cl}_2$ wird in 4 ml Phenylisocyanat suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60°C 24 Std. kräftig gerührt. Die entstandene blaßviolette Substanz wird abgesaugt, mit Äther/Äthanol/Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Smp. >300°C

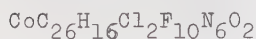


	C	H	N	MG
ber.	38,90	4,17	19,45	368,6
gef.	37,79	5,08	19,66	

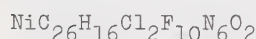


1 g (1,1 mmol) $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ ($\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$) wird mit ca. 3 ml Phenylisocyanat versetzt und unter N_2 gerührt. Aus der dunkelblauen (dunkelgrünen) Lösung fallen nach einigen min hellblaue (lindgrüne) Niederschläge aus, die nach ca. 2 Std. abgesaugt und mit viel Petroläther und wenig Äther (viel Äther beim Ni-Komplex) gründlich gewaschen werden; nach dem Trocknen im Hochvakuum schmelzen die Verbindungen bei 130°C (176°C). Sie lösen sich nicht in Petroläther, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , mäßig in Äther (der Co-Komplex gut!) und leicht in Äthanol und Aceton. Von

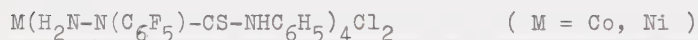
Wasser werden sie rasch zum Semicarbazid und dem entsprechenden Metallsalz zersetzt.



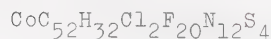
	C	H	N	MG
ber.	40,70	2,34	10,95	764,3
gef.	41,44	2,58	10,42	



	C	H	N	MG
ber.	40,80	2,34	10,95	764,1
gef.	39,25	2,65	9,97	



1 g (1,1 mmol) $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ ($\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$) wird mit ca. 3 ml Phenylsenföl versetzt und 1 Tag unter N_2 gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich violett (grün), und ein hellblauer (hellgrüner) Niederschlag entsteht, der abgesaugt, mit viel Petroläther und wenig Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Substanzen sind unlöslich in Petroläther, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , mäßig löslich in Äther, gut löslich in Äthanol und Aceton. Smp. $>300^\circ\text{C}$.



	C	H	N	MG	C	H	N	MG
ber.	42,55	2,19	11,45	1463,0	42,55	2,19	11,45	1462,8
gef.	42,58	2,27	10,87		43,10	1,79	11,51	

Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ mit Benzoylchlorid

- a) 0,46 g (0,5 mMol) $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ werden in 5 ml Benzoylchlorid aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rasch leuchtend blau. Nach 3 Std. wird mit 20 ml trockenem Äther versetzt, ein blauer feinkristalliner Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen. Die erhaltene Substanz $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)(\text{CoCl}_4)$ schmilzt nach dem Trocknen im Hochvakuum bei $244-245^\circ\text{C}$ unter Zersetzung. Sie löst sich in Äthanol mit blauer Farbe.
- b) Die gleiche Verbindung erhält man, indem man durch eine Lösung von 0,2 g (1 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$ in 10 ml Äther 10 min lang HCl -Gas hindurchleitet, mit ca. 5 ml Äthanol das ausgefallene Hydrochlorid löst und 0,65 g (0,5 mMol) wasserfreies CoCl_2 hinzufügt. Aus der entstehenden blauen Lösung kann mit überschüssigem Äther das Tetrachlorocobaltat gefällt werden. Zers.Pkt. $242-244^\circ\text{C}$.



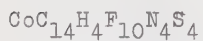
	C	H	N	MG
ber.	24,05	1,34	9,37	599,0
gef.	22,52	1,59	9,39	

Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ mit CS_2

1 g (1,1 mMol) $\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2)_4\text{Cl}_2$ wird in ca. 5 ml CS_2 aufgeschlämmt und ca. 24 Std. unter N_2 gerührt. Die Suspension verfärbt sich von rosa über graugrün nach braungelb. Man saugt ein grauvioletttes Produkt ab, wäscht gründlich mit Äther und fällt aus äthanolischer Lösung mit Äther um.

Die Verbindung löst sich nicht in Petroläther, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ; in Äthanol und Aceton ist sie mit blauer Farbe löslich.

Zers.Pkt. $>300^\circ\text{C}$.



	C	H	N	MG
ber.	27,80	0,67	9,25	605,4
gef.	29,17	1,95	10,33	

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) J.H.Boyer und F.C.Cauter, Chem.Rev. 54, 1 (1954)
- 2) S.Patai, Hrsgb. "The chemistry of the azido group",
Interscience Publishers, London 1971
- 3) G.L'Abbé, Chem.Rev. 69, 345 (1969)
- 4) S.Ozaki, Chem.Rev. 72, 457 (1972)
- 5) H.Ulrich, "Cycloaddition reactions of heterocumulenes",
Academic Press, London 1967
- 6) W.Lwowski, "Nitrenes", Interscience Publishers,
New York, London 1967
- 7) W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuiener,
K.Feldl; Chem.Ber. 100, 2335 (1967)
- 8) W.Beck, H.Werner, H.S.Smedal und H.Engelmann;
Chem.Ber. 101, 2143 (1968); Inorg.Chim.Acta 3, 331 (1969)
W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann und H.Schächl;
Chem.Ber. 102, 1976 (1969)
R.J.Angelici und G.C.Faber, Inorg.Chem. 10, 514 (1971)
- 9) a) W.Beck, M.Bauder; Chem.Ber. 103, 583 (1970)
b) M.Bauder, Dissertation TU München 1969
- 10) B.Bell, J.Chatt und G.J.Leigh; Chem.Comm. 1970, 576
- 11) F.M.Hussein, A.S.Kasenally; Chem.Comm. 1972, 3
- 12) M.Dekker und G.R.Knox, Chem.Comm. 1967, 1243
- 13) K.v.Werner, Dissertation Universität München 1972
- 14) R.Ugo, Coord.Chem.Rev. 3, 319 (1968)
- 15) C.D.Cock und G.S.Jauhal, Can.J.Chem. 45, 301 (1967)
- 16) J.P.Collman und W.R.Roper, J.Amer.Chem.Soc. 88, 180 (1966)

- 17) G.Dolcetti, N.W.Hofmann und J.P.Collman,
Inorg.Chim.Acta 6, 531 (1972)
- 18) C.H.Brown, D.Georgiou und G.Wilkinson,
J.Chem.Soc. (Dalton) 1973, 929
- 19) W.C.Kaska, C.Sutton und E.Serros, Chem.Comm. 1970, 100
- 20) A.P.Ginsberg in R.L.Carlin, Hrsgb. "Transition Metal
Chemistry" I, S. 188; Marcel Dekker Inc., New York 1965
- 21) J.P.Birk und J.Halpern, J.Amer.Chem.Soc. 90, 305 (1968)
- 22) a) R.A.de Castello, C.P.Mac-Coll, N.B.Egen und
A.Haim; Inorg.Chem. 8, 699 (1969)
b) Bi-Cheng Wang, W.P.Schaeffer und R.E.March;
Inorg.Chem. 10, 1492 (1971)
- 23) D.C.McCain, Inorg.Nucl.Chem.Letters 5, 873 (1969)
- 24) H.Staudinger und J.Meyer, Helv.Chim.Acta II, 635 (1919)
- 25) a) W.Wiegräbe, H.Bock, W.Lüttke; Chem.Ber. 99, 3737 (1966)
b) W.Wiegräbe, H.Bock; Chem.Ber. 101, 1414 (1968)
c) H.Bock und M.Schnöller, Angew.Chem. 80, 667 (1968)
d) H.Bock und M.Schnöller, Chem.Ber. 102, 38 (1969)
e) M.Schnöller, Dissertation, Universität München 1968
- 26) a) H.Bock, H.tom Dieck; Z.Naturforsch. 21 b, 739 (1966)
b) H.Bock, H.tom Dieck; Z.Anorg.Allg.Chem. 345, 9
(1966)
- 27) a) R.Appel, R.Schaaff; Z.Naturforsch. 16 b, 405 (1961)
b) R.Appel, Angew.Chem. 73, 533 (1961)
- 28) W.Seidel, Angew.Chem. 77, 809 (1965)
- 29) H.L.Schläfer, G.Gliemann, "Einführung in die Liganden-
feldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frank-
furt/Main 1967

- 30) J.E.Leffler und R.D.Temple, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5235 (1967)
- 31) K.B.Yatsimirskii, Z.A.Sheka, E.J.Sinyavskaya; Russ.J.Inorg.Chem. 1970, 796
- 32) D.D.Schmidt und J.T.Yoke, J.Amer.Chem.Soc. 93, 637 (1971)
- 33) F.G.Mann und E.J.Chaplin, J.Chem.Soc. 1937, 527
- 34) J.E.Franz und C.Osuch, Tetrahedron Lett. 1963, 841
- 35) J.I.G.Cadogan und I.Gosney, Chem.Comm. 1973, 586
- 36) A.M.van Leusen und J.C.Jagt, Tetrahedron Lett. 1970, 967
- 37) a) M.Frankel, D.Wagner, D.Gertner und A.Zilkha; J.Organometal.Chem. 7, 518 (1967)
b) H.Schumann und S.Ronnecker, Angew.Chem. 79, 1018 (1967)
- 38) a) T.A.Manuel, Inorg.Chem. 3, 1703 (1964)
b) J.A.J.Jarvis, B.E.Job, B.T.Kilbourne et al.; Chem.Comm. 1967, 1149
c) J.Piron, P.Piret, M.van Meerssche; Bull.Soc.Chim. Belges 76, 505 (1967)
d) W.T.Flannigan, G.R.Knox und P.L.Pauson; Chem. and Ind. 1967, 1094
- 39) J.P.Collman et al., J.Amer.Chem.Soc. 90, 5430 (1968)
- 40) G.Ribaldone, G.Caprara, F.Borsotti; Chimica e Industria, 50, 1200 (1968)
- 41) R.D.Bennett und W.B.Hardy, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3295 (1968)
- 42) W.Beck, M.Bauder, G.LaMonica, S.Cenini und R.Ugo, J.Chem.Soc. (A) 1971, 113
- 43) G.LaMonica, P.Sandrini, F.Zingales und S.Cenini; J.Organometal.Chem. 50, 287 (1973)

- 44) S.Cenini, persönl. Mitteilung
- 45) W.Beck, W.Rieber, S.Cenini, F.Porta und G.LaMonica;
J.Chem.Soc. (A), im Druck
- 46) K.Ohno und J.Tsuji, J.Amer.Chem.Soc. 90, 99 (1968)
- 47) J.Blum, E.Oppenheimer und E.D.Bergmann; J.Amer.Chem.
Soc. 89, 2338 (1967)
- 48) R.H.Prince und K.A.Raspin, J.Chem.Soc. (A) 1969, 612
- 49) a) A.N.Nesmeyanov, L.G.Makarova und N.A.Ustynyuk;
J.Organometal.Chem. 23, 517 (1970)
b) A.N.Nesmeyanov et al., ibid. 34, 185 (1972)
c) J.J.Alexander und A.Wojcicki, Inorg.Chem. 12,
74 (1973)
- 50) W.Beck und F.Holsboer, Z.Naturforsch. (1973) im Druck
- 51) D.P.M.Mingos, J.A.Ibers; Inorg.Chem. 10, 1479 (1971)
- 52) C.D.Cook und G.S.Jauhal, Can.J.Chem. 45, 301 (1967)
- 53) J.P.Collman und W.P.Roper, J.Amer.Chem.Soc. 88, 180 (1966)
- 54) G.Dolcetti, N.W.Hofmann und J.P.Collman, Inorg.Chim.
Acta 6, 531 (1972)
- 55) J.S.Kolomnikov, Yu.D.Koreshkov, T.S.Lobeeva und M.E.Vol-
pin; Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 5, 1181 (1972)
- 56) C.D.Campbell und C.W.Rees, Chem.Comm. 1969, 537
- 57) W.Beck, A.Mielert und E.Schier; Z.Naturforsch. 246,
936 (1969)
- 58) M.C.Baird und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (A) 1967, 865
- 59) Th.Curtius und F.Schrader, J.prakt.Chem. 50, 311 (1894)
- 60) L.F.Audrieth und B.A.Ogg, "The Chemistry of Hydrazine",
Wiley, New York 1951

- 61) F.Bottomley, Quart.Rev. 1971, 617
- 62) a) N.R.Fetter und B.Bartocha, Can.J.Chem. 39, 2001 (1961)
b) N.R.Fetter, B.Bartocha und D.W.Moore, Can.J.Chem. 41, 1359 (1963)
c) D.F.Clemens, W.S.Bray und H.H.Sisler; Inorg.Chem. 2, 1251 (1963)
- 63) a) R.F.Evans und W.Kynaston, J.Chem.Soc. 1963, 3151
b) D.Nicholls, M.Rowley und R.Swindells; J.Chem.Soc. (A) 1966, 950
c) D.Nicholls und R.Swindells, J.inorg.nucl.Chem. 30, 2211 (1968)
- 64) G.W.Parshall, JAmer.Chem.Soc. 89, 1822 (1967)
G.W.Parshall et al. J.Biol.Chem. 1968, 243, 4952
G.W.Parshall, Inorg.Synth. Bd. 12, 26 (1970)
- 65) R.Eisenberg und L.Toniolo, Chem.Comm. 1971, 455
- 66) a) Le Mau Quang und M.S.Novakovskii, Zh.Neorg.Khim. 13, 2403 (1968)
b) Le Mau Quang, M.S.Novakovskii und V.D.Orlov; Zh.Strukt. Khim. 10, 75 (1969) (Chem.Abstr. 70, 91610 h)
- 67) P.V.Gogorishvili et al., Chem.Abstr. 74 : 60338 d
- 68) P.Robson, M.Stacey, R.Stephens und J.C.Taylor; J.Chem.Soc. 1960, 4754
- 69) J.M.Birchall und R.N.Haszeldine, J.Chem.Soc. 1959, 3653
- 70) J.M.Birchall, R.N.Haszeldine und A.R.Parkinson; J.Chem.Soc. 1962, 4966
- 71) H.Franzen und O.von Mayer, Z.anorg.allg.Chem. 60, 247 (1908)

- 72) K.Broderson, Z.anorg.allg.Chem. 285, 5 (1956)
K.Broderson, ibid. 290, 24 (1957)
A.Meuwesen und G.Weiss, ibid. 289, 5 (1957)
- 73) E.Kirk und A.W.Browne, J.Amer.Chem.Soc. 50, 337 (1928)
- 74) J.Chatt, N.P.Johnson und B.L.Shaw; J.Chem.Soc. 1964, 2508
- 75) A.Ferrari, A.Braibanti, G.Bigliardi und F.Dallavalle;
Z.Krist. 119, 284 (1963)
- 76) A.Braibanti, F.Dallavalle, M.A.Pellinghelli und
E.Laporati; Inorg.Chem. 7, 1430 (1968)
- 77) a) K.H.Linke, F.Dürholz und P.Hädicke, Z.anorg.allg.
Chem. 356, 113 (1968)
b) L.Sacconi, A.Sabatini; J.inorg.nucl.Chem. 25, 1389 (1963)
- 78) P.Sartori und A.Gollock, Chem.Ber. 103, 3936 (1970)
- 79) D.A.Long und D.Steele, Spectrochim.Acta 19, 1947 (1963)
- 80) I.J.Hyams, E.R.Lippincott und R.T.Bailey; Spectro-
chim.Acta (London), 22, 695 (1966)
- 81) B.N.Figgis und J.Lewis, "The Magnetic Properties of
Transition Metal Complexes", Progr.inorg.Chem. 6, 37
(1964) S. 189 ff., Interscience
- 82) R.S.Nyholm, "Magnetism and Stereochemistry",
J.Proc.Roy.Soc., New South Wales 89, 8 (1955)
- 83) B.N.Figgis, J.Lewis, "Modern Coordination Chemistry",
Interscience, New York, London 1960, S. 427 ff.
- 84) W.G.Penney und R.Schlapp, Phys.Rev. 42, 666 (1932)
- 85) H.H.Stroh und G.Westphal, Chem.Ber. 97, 83 (1964)
- 86) H.P.Murdoch und R.Henzi, J.Organometal.Chem. 1966,
5, 463
- 87) H.H.Stroh und G.Westphal, Chem.Ber. 96, 184 (1963)

- 88) W.Strohmeier, Angew.Chem. 76, 873 (1964); Angew.
Chem. Internat.Ed. 3, 730 (1964)
- 89) D.Sellmann, Z.Naturforsch. 25 b, 890 (1970)
D.Sellmann, ibid. 25 b, 1482 (1970)
D.Sellmann, ibid. 26 b, 1070 (1971)
- 90) D.Sellmann, J.Organometal.Chem. 44, C 46 (1972)
D.Sellmann, A.Brandl und R.Endell, ibid. 49, C 22 (1973)
- 91) D.Sellmann, Angew.Chem. 83, 1017 (1971); Angew.Chem.
Internat.Ed. 10, 919 (1971)
D.Sellmann, Z.Naturforsch. 27 b, 465 (1972)
D.Sellmann, J.Organometal.Chem. 36, C 27 (1972)
- 92) J.A.Osborn, G.Wilkinson; J.Chem.Soc. (A) 1966, 1711
- 93) K.C.Dewhirst, W.Keim und C.A.Reilly, Inorg.Chem. 7,
546 (1968)
- 94) J.Chatt, N.P.Johnson und B.L.Shaw; J.Chem.Soc. 1964, 2508
- 95) D.J.Baker und R.D.Gillard, Chem.Comm. 1967, 520
- 96) Gmelin 58, Co Tl.B, Erg.Bd. Liefg. 1, S. 202 ff
- 97) Ch.H.Stapfer und R.W.D'Andrea, Inorg.Chem. 10, 1224
(1971)
- 98) Ch.H.Stapfer, R.W.D'Andrea und R.H.Herber; Inorg.
Chem. 11, 204 (1972)
- 99) K.A.Jensen, E.Rancke-Madsen, Z.anorg.allg.Chem. 227,
25 (1936)
- 100) A.Chiesivilla et al., J.Crystallogr.Mol.Struct. 1,
245 (1971)
- 101) P.Boldrini, Can.J.Chem. 49, 1564 (1971)
- 102) S.O.Ajayi und D.R.Goddard, J.Chem.Soc. (A) 1971, 2673

- 103) F.Bigoli et al., Inorg.Chim.Acta 5, 392 (1971)
- 104) G.R.Burns, Inorg.Chem. 7, 277 (1968)
- 105) K.-H. Linke und R.Turley, Z.Naturforsch. 24 b, 821 (1969)
- 106) K.A.Jensen und E.Rancke-Madsen, Z.anorg.allg.Chem. 219, 243 (1934); K.A.Jensen, ibid. 221, 11 (1935)
- 107) B.A.Bovykin, N.A.Barba, Zh.Neorg.Khim. 16, 1943 (1971)
- 108) V.F.Barkovskii, Russ.J.Inorg.Chem. 4, 1134 (1959)
- 109) Yu.Ya.Kharitonov, R.J.Machkhoshvili, Zh.Neorg.Khim. 16, 2697 (1971)
- 110) R.C.Aggarval, K.K.Narang; Indian J.Chem. 9, 1413 (1971)
- 111) A.D.Ahmed und N.R.Chaudhuri, J.inorg.nucl.Chem. 33, 189 (1971) und dort zit. Lit.
- 112) J.F.Alcock, R.J.Baker und A.Diamantis, Aust.J.Chem. 25, 289 (1972)
- 113) V.E.Goedken, L.M.Vallarino und J.V.Quagliano; Inorg. Chem. 10, 2682 (1971)
- 114) K.A.Jensen, Z.anorg.allg.Chem. 221, 11 (1935)
- 115) M.F.Iskander, L.El-Sayed, J.inorg.nucl.Chem. 33, 4253 (1971)
- 116) H.Poschenrieder, "Bau einer magnetischen Waage und Vergleich zweier Meßmethoden", Diplomarbeit TU München 1955
- 117) A.Sacco und R.Ugo, J.Chem.Soc. 1964, 3274
- 118) W.v.E.Doering und C.H.de Puy, J.Amer.Chem.Soc. 75, 5956 (1953)
- 119) F.Zingales, F.Canziani und A.Chiesa; Inorg.Chem. 2, 1303 (1963)

- 120) S.S.Bath, L.Vaska; J.Amer.Chem.Soc. 85, 3500 (1963)
- 121) H.M.Singleton und W.R.Edwards jr., J.Amer.Chem.Soc. 60, 541 (1938)
- 122) J.Kwiatek, Adv.Chem.Ser. 37, 201 (1963)
- 123) K.Issleib und A.Brack, Z.anorg.allg.Chem. 277, 266 (1954)
- 124) F.A.Cotton und D.L.Goodgame, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1780 (1961)
- 125) K.A.Jensen, Z.anorg.allg.Chem. 229, 282 (1936)
- 126) J.Chatt und B.L.Shaw, J.Chem.Soc. 1961, 285
- 127) M.Carissimi et al., Chem.Abstr. 64:12583 c
- 128) Y.Takahashi, Ts.Ito, S.Sakai und Y.Ishii;
Chem.Comm. 1970, 10065
- 129) R.Ugo, F.Cariati und G.LaMonica; Inorg.Synth. XI, 105
- 130) O.C.Billeter, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 695 (1904)
- 131) N.Ahmad, S.D.Robinson und M.F.Uttley; J.Chem.Soc. (A) 1972, 843
- 132) S.D.Robinson und M.F.Uttley, J.Chem.Soc. (A) 1971, 1254
- 133) C.A.Reed, W.R.Roper; J.Chem.Soc.(A) 1970, 3054
- 134) J.A.Osborn, F.H.Jardine, J.F.Young und G.Wilkinson;
J.Chem.Soc. (A) 1966, 1711
- 135) a) G.M.Brooke, J.Burdon, M.Stacey und J.C.Tatlow;
J.Chem.Soc. 1960, 1768
b) E.J.Forbes, R.D.Richardson und J.C.Tatlow;
Chem.and Ind. 1958, 630

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen organischer Azide $R-N_3$ und Isocyanate $R-NCO$ mit Übergangsmetall-Komplexen untersucht.

Die Reaktionen organischer Azide mit Hydrido-Komplexen verlaufen immer dann sehr lebhaft, wenn freie Koordinationsstellen am Metallatom vorhanden sind; dies erklärt sich durch elektrophilen Angriff des Azids als ersten Reaktionsschritt.

Die Natur der erhaltenen Verbindungen ist stark abhängig von den Reaktionsbedingungen sowie von der Art der eingesetzten Hydrido-Komplexe und Azide.

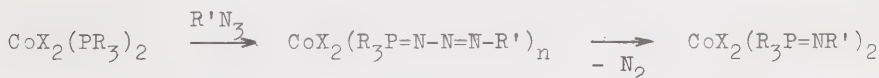
Aus $(DPE)_2RhH$ ($DPE = Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$) und Toluol-p-sulfonylazid entsteht der zweikernige Rhodium(I)-Komplex $(DPE)_2Rh(TosNNTos)Rh(DPE)_2$, der eine Diimid-Brücke enthält. Der analoge Co(I)-Komplex $(DPE)_2CoH$ hingegen liefert mit Toluol-p-sulfonylazid den Diamido-Komplex $Co(DPE)_2(NHSO_2C_6H_4CH_3)_2$.

Die Hydrido-carbonyl-Verbindungen $MH(CO)(PPh_3)_3$ ($M = Rh, Ir$) bilden mit Säureaziden (Furoyl-, Benzoyl-, Tosylazid) unter CO- und PPh_3 -Abspaltung Produkte, die als $(Ph_3P)_2R_2M(\mu-NHR)_2MR_2(PPh_3)_2$ formuliert werden. Neben der formalen Einschlebung des Nitrens $R-\bar{N}$ in die M-H-Bindung tritt hier oxidative Addition zum M(III)-Komplex ein.

Bei der Reaktion des Kobalt(III)-Hydrido-Komplexes

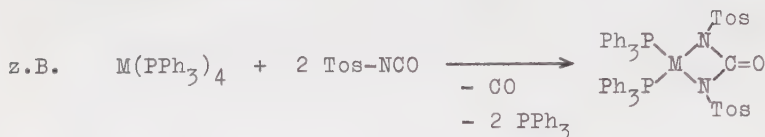
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ mit Furoylazid wird der Hydrido-Ligand durch Azid unter Bildung eines Cyano-azido-cobaltats(III) $\text{K}_5[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{N}_3-\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ substituiert.

Phosphinimin-Komplexe des Kobalt(II) $\text{CoX}_2(\text{FurN}=\text{PR}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{Fur} = \begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{HC}-\text{C}-\text{C}- \end{array}$) sind durch Einwirken von Furoylazid auf Lösungen der entsprechenden Phosphin-Komplexe $\text{CoX}_2(\text{PR}_3)_2$ oder durch Anlagerung der Phosphinimine $\text{FurN}=\text{PR}_3$ an CoX_2 zugänglich. Als Zwischenstufen bei den Reaktionen der Phosphin-Komplexe mit den Aziden werden Komplexe mit den "STAUDINGER-Addukten" $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ (Phosphaziden) beobachtet, die sich in einigen Fällen ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$) bei tiefen Temperaturen isolieren lassen.



Durch Zusatz des deuterierten Phosphins $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ bzw. des Phosphinimins $\text{FurN}=\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ zu Lösungen der entsprechenden Phosphin- bzw. Phosphinimin-Kobalt-Komplexe wird IR-spektroskopisch nachgewiesen, daß diese Liganden in Lösung leicht abgespalten werden. Die Labilität der Co-Phosphin-Bindung scheint für die Bildung der Phosphinimin-Komplexe wesentlich zu sein, da zwischen den analogen Pd- und Pt-Verbindungen $\text{M}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (mit fester $\text{M}-\text{PR}_3$ -Bindung) und organischen Aziden keine Reaktion beobachtet wird.

Toluol-p-sulfonylisocyanat $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NCO}$ bildet mit Phosphin-Komplexen von Edelmetallen in niedrigen Oxidationsstufen ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) unter CO-Abspaltung die Ureylen-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{TosNCON Tos})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}'(\text{NO})(\text{TosNCON Tos})$ ($\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ir}$) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{TosNCON Tos})$.



Einige dieser Verbindungen wurden auch durch oxidative Addition von N,N'-Ditosylharnstoff TosNH-CO-NHTos an die entsprechenden Ausgangskomplexe erhalten.

Bei der Umsetzung von Toluylen-2,4-diisocyanat mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ reagiert nur eine Isocyanatgruppe zu einer Verbindung, die als analoger Ureylen-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClRh}(\text{R-NCON-R})$ ($\text{R} = \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{HC=CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCN} \quad \text{C-} \end{array}$) oder als

Isocyanat-Addukt $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \cdot 2 \text{RNCO}$ zu formulieren ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wird über die Darstellung und Reaktivität von Übergangsmetall-Komplexen des Pentafluorphenylhydrazins berichtet: CoL_4Cl_2 , NiL_4Cl_2 , MnL_2Cl_2 , FeL_2Cl_2 , ZnL_2Cl_2 , PdL_2Cl_2 , CdL_2Cl_2 , HgL_2Cl und CuLCl sowie $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$) wurden

gewonnen. Von diesen reagieren CoL_4Cl_2 und NiL_4Cl_2 in übersichtlicher Weise mit elektrophilen Agentien wie Isocyanaten, Senfölen, Kohlendisulfid unter Bildung von Komplexen mit Hydrazinderivaten (Semicarbaziden, Thiosemicarbaziden, Hydrazodithiocarbonaten). Mit Benzoylchlorid erfolgt Abspaltung des Liganden zum Salz $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_3)_2(\text{CoCl}_4)$.

Durch Einwirken von Hydrazinhydrat auf $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ in Äthanol erhält man den Hydrazinkomplex $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{NNH}_2)_2$.

Die dargestellten Verbindungen werden durch Elementaranalyse, Infrarot-Spektren und zum Teil durch ^1H -Kernresonanz-Spektren sowie magnetische Messungen und Röntgenphotoelektronen-Spektren charakterisiert. Die Reaktionswege werden diskutiert.

Lebenslauf

Wolfram Rieber, geb. am 29. 4.1944

Geburtsort: Würbenthal, Kreis Freudenthal, Sudetenland

Eltern: Dr.med.Johannes Rieber, Krankenhausleiter

vermißt seit 1945

Anna Rieber, geb. Matzner

Ausbildung: 1950-1954 Volksschule in Thiersheim, Kreis
Wunsiedel

1954-1963 Oberrealschule in Selb

Juni 1963 Reifeprüfung

Nov. 1963 Beginn des Studiums der Chemie an
der Universität München

Okt. 1966 Diplomchemiker-Vorprüfung

Juli 1969 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Ab Nov. 1969 Anfertigung der Diplom- und
Doktorarbeit am Institut für
Anorganische Chemie bei Prof.Dr.W.Beck

Okt. 1970-

Aug. 1972 Promotionsstipendium des Freistaates
Bayern

Ab Sept. 1972 Verwalter einer wissenschaftlichen
Assistentenstelle

